

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA



Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Agro-ambientali

Corso di Laurea in
Produzioni Agroalimentari e Gestione degli Agroecosistemi
Curriculum Agricoltura Biologica

TESI DI LAUREA

**Caratteristiche morfologiche, chimiche e proprietà fisico-meccaniche
delle fibre di Ramiè (*Boehmeria nivea* Gaud.) in un confronto tra
degumming chimico e microbiologico**

Relatore:

Prof. Luciana G. Angelini

Correlatore:

Prof. Andrea Lazzeri

Candidato:

Mattia Scalabrelli

ANNO ACCADEMICO 2012 - 2013

Indice

Riassunto	1
Capitolo 1. La sostenibilità nel settore tessile	4
1.1 Il settore tessile	5
1.2 Il concetto di sostenibilità applicato al tessile	8
1.2.1 La sostenibilità economica	11
1.2.2 La sostenibilità ambientale	12
1.2.3 La sostenibilità sociale	15
1.3 Il greenwashing	17
1.4 Certificazioni nel settore tessile	18
1.4.1 Certificazioni di processo	19
1.4.2 Certificazioni di prodotto	22
1.4.3 Il tessile biologico	28
1.5 Conclusioni	30
Capitolo 2. Le fibre vegetali ed il Ramiè	33
2.1 Le fibre vegetali	34
2.2 Caratterizzazione botanica del ramiè	37
2.3 Storia e impiego	39
2.4 Esigenze e tecnica colturale	40
2.5 Aspetti produttivi	44
2.6 Anatomia degli steli e macerazione	45
2.6.1 Macerazione chimica	47
2.6.2 Macerazione microbiologica ed enzimatica	50
2.7 Macerazione con metodi alternativi	54
2.8 Caratterizzazione chimica e fisico-meccanica delle fibre	55
2.8.1 Caratterizzazione chimica	55
2.8.2 Caratterizzazione fisico-meccanica	60
2.9 Impiego dei sottoprodotti	63
2.10 SWOT Analysis di una potenziale filiera del ramiè	68

Capitolo 3. Scopo della tesi	70
Capitolo 4. Materiali e metodi	72
4.1 Provenienza dei campioni vegetali	73
4.2 Macerazione microbiologica e chimica	74
4.3 Pettinatura	76
4.4 Analisi con microscopio a scansione elettronica (SEM)	77
4.5 Analisi chimiche	78
4.6 Analisi fisiche e meccaniche	80
4.7 Elaborazione statistica dei dati	88
Capitolo 5. Risultati e discussione	89
5.1 Rese delle macerazioni	90
5.2 Analisi ottica e microscopia elettronica a scansione (SEM)	92
5.3 Analisi chimica delle fibre	100
5.4 Analisi fisico-meccaniche delle fibre	101
5.4.1 Rette di lavoro	101
5.4.2 Modulo elastico	131
5.4.3 Allungamento a rottura	132
Capitolo 6. Conclusioni	134
Appendice A	137
Appendice B	142
Bibliografia	144
Ringraziamenti	159

Riassunto

Il settore tessile è caratterizzato dal decentramento geografico del processo produttivo oltre che da un elevato, e spesso inefficiente, uso di risorse. In questi ultimi anni l'attenzione si è concentrata sull'analisi della sostenibilità di questo settore, sia dal punto di vista ambientale che da quello economico-sociale. Il 2012, in particolar modo, è stato caratterizzato da una serie di campagne mediatiche (ad esempio "Toxic Threads" di Greenpeace, "Clean Clothes Campaign", progetto "Vesto naturale e solidale. Tessile: cultura e sostenibilità dei consumi" promosso dalla Associazione Consumatori Utenti Toscana, e altre) che hanno messo in risalto le numerose problematiche presenti e la necessità di modificare profondamente i processi produttivi.

In questo scenario è più che mai fondamentale dare una definizione univoca di sostenibilità e al tempo stesso definire il concetto di tessile sostenibile. Perché un prodotto si possa definire sostenibile lo deve essere tutta la filiera: dalla produzione delle materie prime di partenza, alla trasformazione e allo smaltimento. Individuare nuovi processi produttivi a basso impatto ambientale viene considerato da molti studi di settore, un'opportunità che il comparto produttivo deve cogliere, e in quest'ottica la produzione agricola di fibre vegetali rappresenta un'interessante risorsa.

Una delle più importanti fibre impiegate nel tessile, insieme al lino e canapa, è la *Boehmeria nivea* (L.) Gaud, nota anche come ramiè. Questa coltura erbacea poliennale, riveste un particolare interesse non solo per la sua elevata diffusione nell'areale Asiatico, ma anche per le prospettive di introduzione nell'area Mediterranea.

Nella produzione di fibre corticali i processi di decorticazione e separazione della fibra rappresentano un punto critico della sostenibilità del processo, difatti in quest'ultimo spesso vengono impiegati metodi chimici non ottimizzati.

A tal proposito, l'approfondimento delle conoscenze relative alla produzione di fibra di ramiè con metodologie a ridotto impatto ambientale risultano estremamente importanti anche nel nostro Paese.

Questo lavoro di tesi ha come obiettivo la valutazione qualitativa di fibre di ramiè ottenute da macerazione microbiologica mediante l'impiego di due ceppi di *Clostridium felsineum* (NCIMB 10690 e NCIMB 9539, selezionati per l'elevata attività pectinolitica) confrontate con quelle ottenute da un procedimento chimico (con NaOH secondo il metodo Bredemann modificato).

Per ogni macerazione sono stati valutati parametri quantitativi e qualitativi delle fibre:

- Resa in fibra grezza e fibra lunga;
- Aspetto morfologico (microscopio ottico e SEM);
- Composizione chimica (cellulosa, emicellulose, lignina, ceneri);
- Proprietà fisico-meccaniche (tenacità, modulo elastico, allungamento percentuale).

I risultati conseguiti nelle diverse prove hanno evidenziato come la macerazione chimica fornisca una maggiore resa in fibra, sia grezza che lunga, rispetto alle macerazioni microbiologiche. I due ceppi impiegati non hanno presentato differenze significative tra loro nella rimozione delle emicellulose anche se sono risultati meno efficienti rispetto al trattamento chimico. Per le proprietà fisico-meccaniche, la macerazione chimica ha fornito fibre più resistenti rispetto alla macerazione microbiologica.

I risultati conseguiti nelle differenti prove hanno fornito ulteriori e significative informazioni sul ruolo svolto dal metodo di macerazione sugli aspetti qualitativi, dando importanti informazioni per la messa a punto di un protocollo di macerazione microbiologica. Questo lavoro di tesi ha contribuito a caratterizzare metodi di ottenimento della fibra in una coltura ancora poco studiata in Italia, ma per la quale si stanno intravedendo interessanti possibilità di espansione.

Capitolo 1

La sostenibilità nel settore tessile

1.1 Il settore tessile

La filiera del tessile è una delle più ampie e complesse, che accompagna il prodotto lungo tutto il processo di produzione-distribuzione: dalla produzione della materia prima (fibra), fino alla distribuzione sul mercato (Culasso *et al.*, 2012). Il settore ha una notevole importanza a livello mondiale, come dimostra il suo elevato giro d'affari. La World Trade Organization ha calcolato che nel 2011 il valore complessivo degli export del tessile è stato di 294,0 miliardi di dollari (dati WTO, 2012).

L'Italia partecipa alla filiera del tessile e moda con un fatturato di 51.090 milioni di € (dati Sistema Moda Italia 2012) e si colloca come uno dei principali paesi dell'Unione Europea, rappresentando il 30,9% del fatturato Europeo.

Il tradizionale fattore di successo del tessile italiano è la capacità di coniugare innovazione, moda e creatività con le tecnologie produttive (Ciappei e Padroni, 2013). Nel nostro paese troviamo diversi distretti industriali della moda rinomati a livello mondiale, di cui diversi situati nella regione Toscana: quello di Prato e quello del Casentino per il tessile, le province di Firenze e Pisa per la pelle conciata, la provincia di Pistoia per il calzaturiero. L'industria tessile italiana è composta principalmente da imprese piccole, con una media nazionale di 8,5 addetti ad azienda, e si caratterizza per un'elevata frantumazione del ciclo produttivo (Centro studi SMI, 2006).

La produzione tessile industriale richiede una grande varietà di processi, diversi in base al tipo di prodotto realizzato, ma come punto di partenza vi sono le fibre dette "tessili". La definizione di fibra tessile, riportata nel Decreto Legislativo n. 194 del 22 maggio 1999, la definisce come "un elemento caratterizzato da flessibilità, finezza ed elevato rapporto tra lunghezza e dimensione trasversale massima, che lo rendono atto ad applicazioni tessili". Caratteristica comune di tutte le fibre tessili è la loro struttura chimica "polimerica" (Stevens, 2010). Le fibre tessili si dividono in due grandi famiglie: quelle di origine naturale e quelle fabbricate dall'uomo (note anche come tecnofibre). Le tecnofibre si dividono a loro volta in fibre artificiali, ovvero ottenute dalla manipolazione chimica di una materia prima vegetale, e sintetiche, ovvero ottenute dalla sintesi di molecole organiche semplici a partire da sostanze chimiche inorganiche o organiche. Ad esempio una fibra artificiale come il Rayon (o viscosa) deriva da cellulosa vegetale, la quale viene scomposta fino ad ottenere una soluzione colloidale, la viscosa appunto, che viene riconvertita a cellulosa mediante un processo di estrusione meccanica in bagno acido. Le fibre sintetiche (nylon, poliesteri, etc) invece sono

polimeri organici ottenuti dalla lavorazione di prodotti petrolchimici, per dare prodotti resistenti ed economici.

Le fibre di origine naturale possono essere suddivise in base alla loro provenienza: vegetali, animali o minerali (Figura 1.1).

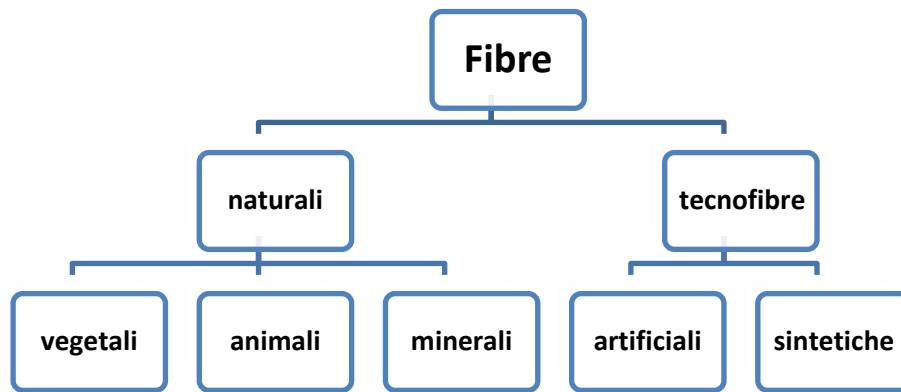


Fig.1.1 Tipologie di fibre

Le principali fibre di origine animale sono la lane e la seta, entrambe formate da una struttura proteica. Le vegetali invece sono costituite da cellulosa e si possono suddividere in base alla loro provenienza (Figura 1.2): dal fusto, dalle foglie, dal frutto e dal seme (Mwaikambo, 2006).

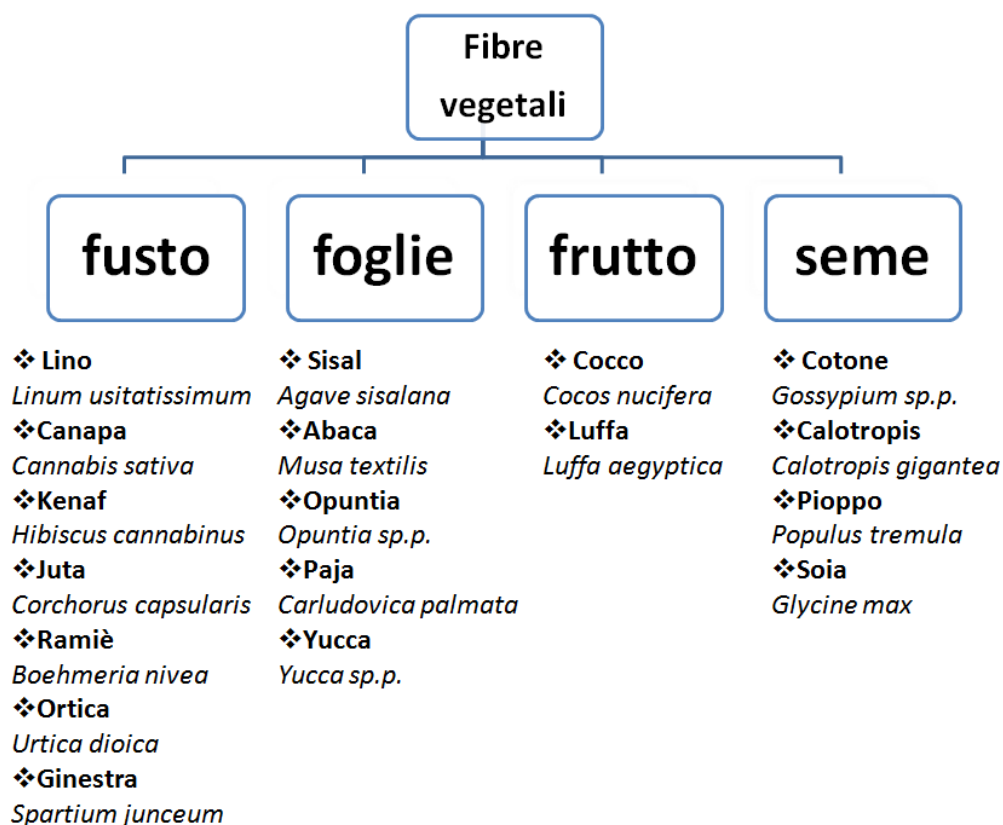


Fig.1.2 Alcuni esempi di fibre vegetali

Dei 70 milioni di tonnellate di fibre usate a livello mondiale le tecnofibre rappresentano il 60,7% mentre le fibre naturali occupano una quota del 39,3% con il cotone che domina il mercato (Kozlowski *et al.*, 2008).

A differenza delle tecnofibre, le fibre vegetali non sono immediatamente pronte per le successive trasformazioni tecniche ma devono essere separata dalle altre componenti della pianta.

La prima fase industriale di produzione tessile è la filatura. I sistemi di filatura, che partendo da una massa grezza di fibre producono un singolo filo o filato, sono molto diversificati in funzione del tipo di fibra e del tipo di filo o filato che si ottiene. Con il primo termine si intendono i fili realizzati con filamenti continui (fibre chimiche e seta), mentre con il termine “filato” si indicano i fili realizzati con fibre discontinue come nel caso di fibre naturali. Lo stabilimento nel quale viene completata questa fase è detto filanda o filatoio. In base alle proprietà chimico-fisiche delle fibre di partenza, le tecnologie della filatura sono molto differenziate: filatura cardata, filatura pettinata, filatura open end e filatura per estrusione (Ponzecchi e Giusti, 1999).

Il filato ottenuto è trasferito su tubi rigidi detti rocche. L'operazione prende il nome di roccatura e viene eseguita in contemporanea alle fasi di sribbiatura (eliminazione delle imperfezioni del filato) e di vaporizzo (trattamento al vapore per dare stabilità al filo).

Il filato che andrà a formare l'ordito viene trasferito al telaio su un supporto cilindrico dotato di flange laterali che prendono il nome di subbio. Questa fase preparatoria alla tessitura, denominata orditura, è importante per definire la forma che acquisterà il tessuto. Il filato viene anche impregnato di sostanze chimiche (oli o paraffine) che ne migliorano la scorrevolezza.

La tessitura è la fase in cui l'ordito (il filato disposto verticalmente) viene intrecciato con la trama (il filato posto orizzontalmente) mediante l'utilizzo del telaio. Il prodotto di questa fase è il tessuto (Castelli *et al.*, 2009).

Il tessuto grezzo che esce dal telaio viene sottoposto a diversi trattamenti, sia chimici che fisici, al fine di conferirgli un particolare aspetto o una particolare "mano" (sensazione al tatto). Queste fasi successive prendono il nome di finissaggio e si differenziano in base alla natura fibrosa del tessuto da nobilitare e all'uso finale del capo.

La tintura merita una menzione a parte, in quanto non ha una ben precisa collocazione nella filiera ma può essere effettuata in diversi momenti: in fiocco, in filo, in tessuto o in capo.

1.2 Il concetto di sostenibilità applicato al tessile

L'incremento della popolazione mondiale a cui abbiamo assistito e le stime di crescita previste per il prossimo secolo, portano l'attenzione sulla necessità di soddisfare i bisogni di questo elevato numero di persone. Al pari delle problematiche relative all'approvvigionamento alimentare, si sta assistendo alla nascita del problema dell'approvvigionamento di fibre tessili. Il consumo mondiale nel settore tessile, infatti, è passato dalle 30 alle 80 milioni di tonnellate di fibre, principalmente per l'incremento della richiesta di fibre man-made (Kozlowski *et al.*, 2008). Le elevate richieste hanno fatto nascere molte preoccupazioni riguardo alla loro provenienza ed al metodo di produzione. Le fibre man-made, prodotte a partire dal petrolio, stanno subendo gli stessi problemi del settore petrolchimico (approvvigionamento delle materie prime, incremento della CO₂, riscaldamento globale, etc.). a questi si aggiungono anche le preoccupazioni sul loro smaltimento a fine ciclo. Anche i paesi in via di sviluppo hanno mostrato interesse verso le fibre provenienti da fonti rinnovabili ed a dimostrazione dell'interesse internazionale in questo ambito, l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite ha dichiarato il 2009 l'anno internazionale delle fibre naturali (Risoluzione 61/189). In questo scenario è più che mai importante dare una

definizione univoca di sostenibilità e al tempo stesso definire il concetto di tessile sostenibile. Una delle prime definizioni ufficiali di sviluppo sostenibile è quella data dalla Commissione Mondiale sull'Ambiente e lo Sviluppo (WCED) nel 1987 e contenuta nel rapporto Brundtland, dove è definito come “uno sviluppo che soddisfi i bisogni del presente senza compromettere le capacità delle generazioni future di soddisfare i propri e i cui obiettivi devono essere definiti in termini di sostenibilità in tutti i paesi, sviluppati o in via di sviluppo che siano, a economia di mercato o a pianificazione centralizzata”. Un'altra definizione è quella data dall'ICLEI (International Council for Local Environmental Initiatives) nel 1994: “per sviluppo durevole e sostenibile si intende uno sviluppo che consenta di fornire servizi ambientali, sociali ed economici a tutti gli abitanti di una comunità senza minacciare l'operatività dei sistemi: naturale, edificato e sociale da cui dipende la fornitura di tali servizi”.

Con il trattato di Amsterdam del 1997 ed il principio 5 della dichiarazione di Johannesburg del 2002 si afferma il modello dei tre pilastri della sostenibilità: ecologico, sociale ed economico (Curti e Gialdino, 2007). In questo modello le tre dimensioni dello sviluppo sostenibile sono gerarchicamente uguali e tra loro interagenti: al venir meno di uno dei tre pilastri, la sostenibilità di tutto il sistema è a rischio.

Successivamente questo modello è stato rivisitato ed ampliato, arrivando oggi alla concezione della sostenibilità in quattro domini (Figura 1.3):

- Sostenibilità ambientale;
- Sostenibilità sociale;
- Sostenibilità economica;
- Sostenibilità istituzionale.

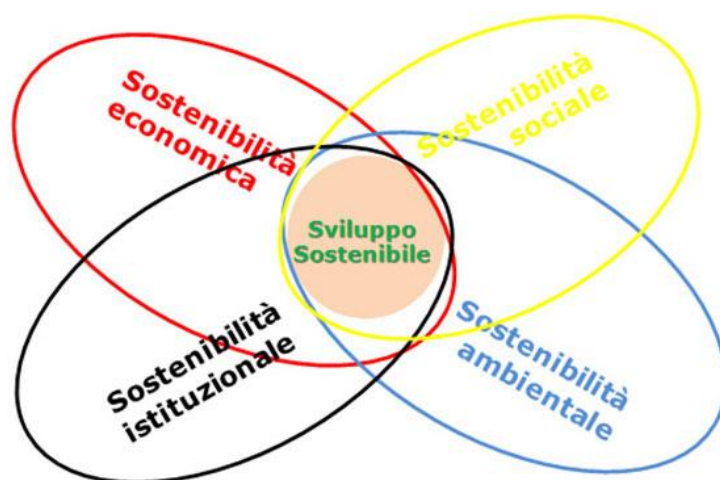


Fig.1.3 I domini dello sviluppo sostenibile

Per rispondere alla necessità di tradurre in pratica questi concetti astratti sono stati sviluppati diversi indicatori, quali il Global Reporting Initiative o l'ISO14031, applicabili dalle grandi organizzazioni aziendali, oppure il modello più ampio dei Circles of Sustainability (cerchi della sostenibilità) sviluppato dalle Nazioni Unite (Capp *et al.*, 2008). Il sistema si basa su quattro domini (economia, ecologia, politica e cultura), ciascuno diviso in sette sottodomini (Figura 1.4).

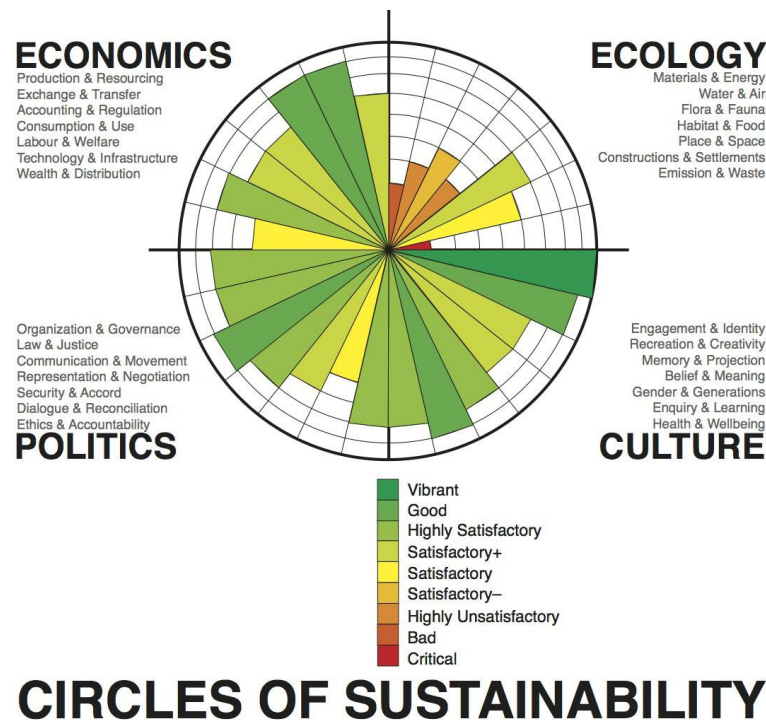


Fig.1.4 I domini dei Circles of Sustainability

Il settore tessile negli ultimi anni è stato fortemente messo sotto pressione da parte dell'opinione pubblica per la scarsa sostenibilità percepita. Il 2012 in particolar modo è stato caratterizzato da una serie di campagne sia mediatiche che informative (campagna "Toxic Threads" di Greenpeace, campagna internazionale Clean Clothes Campaign, progetto "Vesto naturale e solidale. Tessile: cultura e sostenibilità dei consumi" promossa dalla Associazione Consumatori Utenti Toscana) volte a mettere in risalto le problematiche presenti.

Difatti dal 1° Gennaio 2005 è decaduto l'Accordo Multifibre (MFA) che regolava gli scambi commerciali nel settore attraverso accordi bilaterali o azioni unilaterali tra Paesi, lasciando il mercato libero da qualsiasi restrizione. Il settore tessile è quindi passato da un regime protetto ad una completa liberalizzazione, secondo il regime non discriminatorio del GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) (Gioffré, 2004). Il risultato di questo cambiamento è stato una corsa al ribasso per i costi di produzione mettendo in secondo piano la tutela di ambiente

e dei lavoratori. Questa logica ha portato ad una tendenza verso l'insostenibilità del settore su molteplici aspetti.

1.2.1 La sostenibilità economica

Le filiere lunghe tipiche di questo settore, che si articolano tra molti paesi sfruttando a pieno la globalizzazione, permettono alle grandi aziende tessili di ridurre la trasparenza riguardo al processo produttivo. Nel valore economico prodotto da un "capo tipo" di un grande marchio della moda, il costo del lavoro incide sul prezzo finale nella percentuale minore: si parla dello 0,5-3%. La seconda voce è rappresentata dai materiali che rappresentano il 9-13% del prezzo con un'aggiunta del 5-7% di costi e profitti del fornitore. Il trasporto e i dazi incidono dal 4 al 6%, lasciando così la maggior parte del ricavo ai distributori e al marchio che si spartiscono la restante parte del prezzo, rispettivamente un 60-65% ed un 14-18% (Lucchetti, 2010).

Questa ripartizione mostra il motivo per cui le produzioni si sono spostate nei paesi in via di sviluppo, per cercare risorse (sia materiali che umane) sempre più competitive sullo scenario globale. Le ragioni che hanno portato a questo allontanamento sono principalmente di natura economica anche se vi se ne aggiungono altre, considerate altrettanto importanti, come ad esempio la minore pressione legislativa nei Paesi in via di sviluppo sulle questioni ambientali. In questi nuovi siti di produzione (Cina, India, Pakistan, Thailandia, Bangladesh, Malesia, ecc.) il basso costo della manodopera, correlato spesso alla violazione dei diritti dei lavoratori, permette alle aziende di massimizzare i profitti a scapito del rispetto dell'ambiente e dei lavoratori.

La massima espressione di questo sfruttamento economico a scapito dei paesi emergenti è rappresentato dalle Export Processing Zones (EPZ, ovvero zone industriali di esportazione). Dal 1970 ad oggi le EPZ, conosciute anche come *maquilas*, sono diventate importanti strumenti di politica economica: i Paesi più poveri cercano di attirare gli investitori stranieri con incentivi finanziari ed un ambiente normativo liberale, in cambio della creazione di occupazione e di proventi da esportazione (Lang, 2010). Molte EPZ si sono evolute a partire da spazi già adibiti a questa pratica, come i porti ed i magazzini specializzati nella produzione per l'esportazione. In alcuni casi, però, lo stato di EPZ viene concesso non solo a spazi geograficamente definiti ma anche alle singole imprese che operano sul territorio nazionale, come ad esempio accade nelle Mauritius ed in Madagascar.

Le organizzazioni per i diritti umani si sono da tempo interessate a queste zone di produzione, mettendo in evidenza come l'insieme di scarsi diritti dei lavoratori e bassi salari abbiano

creato una nuova categoria di poveri: i *Working poors* (Dalla Rosa, 2011). Si tratta della nuova classe di lavoratori globali che pur avendo un lavoro rimangono in una situazione di povertà.

1.2.2 La sostenibilità ambientale

La filiera tessile ha attirato da tempo l'attenzione pubblica per l'elevato impatto che ha sull'ambiente. L'intera filiera risulta altamente energivora e incide in maniera sostanziosa sull'emissione di CO₂ e gas serra. Anche la produzione di fibre naturali, considerate maggiormente ecologiche per la loro rinnovabilità e facilità di smaltimento, possono incidere negativamente sui bilanci di anidride carbonica, qualora la coltivazione venga effettuata seguendo tecniche colturali intensive ed ad alto input. Il cotone ad esempio, rappresenta spesso più un problema che una soluzione, dal momento che la sua coltivazione è generalmente intensiva, con ampio uso di fitofarmaci chimici sintetici, fertilizzanti, stimolanti della crescita e erbicidi. L'uso massiccio di questi prodotti, spesso per periodi molto prolungati a causa dei regimi di monosuccessione, sono la causa diretta della riduzione della fertilità dei suoli, della loro salinizzazione, della perdita di biodiversità, dell'inquinamento delle acque e dell'insorgenza di fenomeni di resistenza nei patogeni (Di Sisto *et al.*, 2005).

La produzione delle fibre e la successiva trasformazione utilizzano un'ampia gamma di prodotti chimici. Alcuni di questi, come i fitofarmaci impiegati nella coltivazione ed i coloranti utilizzati nel finissaggio dei tessuti, risultano dannosi sia per gli operatori che per l'ambiente. In risposta a questo problema, accentuato dalla natura globale del mercato tessile, gli Stati hanno iniziato a legiferare per garantire una "sicurezza chimica" dei prodotti. Per "sicurezza chimica", generalmente si intende descrivere i requisiti che le materie prime, i processi produttivi e conseguentemente, i prodotti finiti, devono possedere, allo scopo di garantire la salute dei lavoratori e dei consumatori e anche la diminuzione dell'impatto ambientale, sia nei processi produttivi, che nell'intero ciclo di vita dei prodotti commercializzati (Bartolini e Dall'Anese, 2013).

Lo svilupparsi di molte normative non armonizzate tra i vari paesi ha portato ad uno scenario in cui un articolo può essere prodotto in uno Stato ma non commercializzato in altri.

L'Unione Europea ha uniformato nel corso degli anni la legislazione dei singoli Stati sia per quanto riguarda l'utilizzo di sostanze potenzialmente pericolose che per la sicurezza generale dei prodotti. L'obiettivo è stato raggiunto mediante l'emanazione della direttiva 1907/2006

(direttiva REACH), un sistema integrato di registrazione, di valutazione, di autorizzazione e di restrizione delle sostanze chimiche. Questa direttiva ha, tra gli scopi principali, quello di migliorare la protezione della salute umana e dell'ambiente dai rischi conseguenti all'uso delle sostanze chimiche e allo stesso tempo incoraggiare la sostituzione delle sostanze potenzialmente pericolose con altre meno nocive. Le aziende che operano nella filiera tessile, per adeguarsi a questa direttiva, hanno dovuto adeguare i propri processi produttivi e limitare le importazioni di prodotti per rispettare le restrizioni riguardo all'utilizzo e all'immissione sul mercato di sostanze pericolose. Inoltre i prodotti devono essere conformi a quanto riportato nelle norme del Codice del Consumo (D.L. 206/2005) relative alla sicurezza generale dei prodotti e alla tutela del consumatore. La legislazione dell'Unione Europea non definisce limiti netti per quanto riguarda la presenza di inquinanti nei prodotti, e sebbene sia in grado di controllare il ciclo produttivo delle aziende operanti all'interno dell'Unione, il sistema non è altrettanto valido per il controllo dei prodotti importati.

Il mercato cinese invece risponde alla normativa GB 18401 – “National General Safety and Technical Code for Textile Products del 2003. Questa norma pone limiti molto restrittivi per la presenza di determinati composti chimici e si applica a tutti i prodotti commercializzati nella Repubblica Popolare Cinese. Sebbene possa sembrare un vantaggio per la tutela ambientale, questa legge, di fatto, pone solo una barriera all'importazione di prodotti mentre non si applica per le aziende che producono sul territorio cinese ma che poi esportano il prodotto in altri Paesi.

Il mercato coreano, così come quello giapponese, sono soggetti a proprie specifiche norme che stabiliscono limiti ben definiti per la presenza di residui nei prodotti finiti.

In tabella 1.1 sono riportati i parametri eco-tossicologici cogenti per i prodotti tessili con i relativi valori limite secondo le legislazioni dei principali paesi produttori (Bartolini *et al.*, 2013).

Tab. 1.1 Principali parametri eco-tossicologici per differenti paesi e comunità di stati

Parametro	Unità di Misura	Unione Europea (EU)	Italia	Altri Paesi EU	Cina (PRC)	Sud Corea	Altri Paesi extra-EU	Stati Uniti d'America (USA)
Coloranti Azoici vietati	mg/kg	(22 ammine aromatiche) Limite: ≤ 30	←	←	(24 ammine aromatiche) Limite: ≤ 20	(22 ammine aromatiche) Limite: ≤ 30	Giappone: (Volontario: 22 ammine aromatiche) Limite: ≤ 30	No Restrizioni
Coloranti Dispersi Allergenici	mg/kg	(2 Coloranti Dispersi) Non Rilevabili	←	Germania: (8 Coloranti Dispersi) Non Rilevabili	No Restrizioni	(8 Coloranti Dispersi) Non Rilevabili	No Restrizioni	No Restrizioni
Formaldeide	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	Germania, Austria ≤ 1500 Paesi Bassi ≤ 120 Francia: Baby ≤ 20 Contatto pelle ≤ 200 No Cont. pelle ≤ 400	Baby ≤ 20 Contatto pelle ≤ 75 No Cont. pelle ≤ 300	Baby ≤ 20 Contatto pelle ≤ 75 No Cont. ≤ 300	Giappone Baby ≤ 16 Contatto pelle ≤ 75 No Cont. ≤ 300	No Restrizioni
pH – Estratto Acquoso	Unità pH	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby = 4,0 – 7,5 Cont. pelle = 4,0 – 8,5 Cont. pelle = 4,0 – 9,0	Baby = 4,0 – 7,5 Cont. = 4,0 – 7,5 No Cont. = 4,0 – 9,0	No Restrizioni	No Restrizioni
Solidità all'acqua	Scale dei Grigi	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby: ≥ 3/4 Cont. pelle: ≥ 3 No cont. pelle: ≥ 3	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Solidità al sudore (acido, alcalino)	Scale dei Grigi	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby: ≥ 3/4 Cont. pelle: ≥ 3 No cont. pelle: ≥ 3	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Solidità allo sfregamento (a secco)	Scale dei Grigi	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby: ≥ 4 Cont. pelle: ≥ 3 No cont. pelle: ≥ 3	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni

Parametro	Unità di Misura	Unione Europea (EU)	Italia	Altri Paesi EU	Cina (PRC)	Sud Corea	Altri Paesi extra-EU	Stati Uniti d'America (USA)
Solidità alla saliva	Scale dei Grigi	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby: ≥ 4	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Cadmio (Cd) (totale)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	Paesi Bassi ≤ 100	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Alabama, Washington: Baby ≤ 40
Piombo (Pb) (totale)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	Danimarca ≤ 100	No Restrizioni	Baby: Tessuti spalmati, stampati: ≤ 90	Taiwan: spalmati, stampati: ≤ 90	Alabama, Illinois: Baby ≤ 40 Federale (CPSC): Spalmati: ≤ 90 Baby: Altri substrati: ≤ 100
Piombo (Pb) (cessione)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby ≤ 0,2	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Cromo (Cr) (cessione)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby ≤ 1,0	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Mercurio (Hg) (cessione)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby ≤ 0,02	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Arsenico (As) (cessione)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby ≤ 0,2	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Rame (Cu) (cessione)	mg/kg	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	Baby ≤ 25,0	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Ottal Fenolo - Nonil Fenolo	mg/kg	≤ 1000	←	←	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni
Ottal Fenolo - Nonil Fenolo Etossilati (APEO'S)	mg/kg	≤ 1000	←	←	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni	No Restrizioni

1.2.3 La sostenibilità sociale

La natura globale delle grandi aziende che operano nel settore ha portato ad una frammentazione del ciclo produttivo, dividendo le varie fasi tra differenti Paesi. Spesso la scelta di questa frammentazione avviene su base economica, a causa della ricerca di bassi costi per la manodopera e legislazioni permissive in termini di diritti dei lavoratori. Per questo motivo negli ultimi anni le associazioni per i diritti umani hanno puntato l'attenzione sul settore, mettendo alla luce sia l'iniuità del processo produttivo che facendo pressione sulle aziende per l'adozione di standard sociali migliori (Marquis e Toffel, 2013).

Negli anni '70 del secolo scorso l'azienda veniva vista come un'entità che interagiva esclusivamente con i suoi azionisti (*shareholders*) e che doveva rispondere delle proprie azioni esclusivamente a quest'ultimi (Friedman, 2007) secondo le leggi imposte dallo Stato. Negli anni '90 questa teoria è stata modificata, inserendo tra gli attori che interagiscono con l'azienda anche altre figure denominate portatori d'interesse (*stakeholder*). Questi soggetti sono tutti quegli attori che, sebbene non vincolati da particolari contratti con l'impresa, sono influenzati dalle sue scelte e possono a loro volta influenzarla, come associazioni dei consumatori, enti non governativi, sindacati etc (Hillman e Keim, 2001). È un fatto ormai accertato che l'azienda possiede, oltre alla sua dimensione economica e giuridica, anche una dimensione sociale in quanto va ad influenzare la vita degli individui che ruotano intorno ad essa. Con il termine Responsabilità Sociale d'Impresa (o Corporate Social Responsibility, CSR) si intende l'integrazione di aspetti di natura etica all'interno della visione strategica d'impresa; è una manifestazione della volontà delle grandi, piccole e medie imprese di gestire efficacemente le problematiche d'impatto sociale ed etico al loro interno e nelle zone di attività.

Il principale strumento per garantire la CSR sono le leggi nazionali che però, mentre nei Paesi sviluppati sono abbastanza evolute, nei Paesi emergenti le normative non sono ancora mature. L'ILO (International Labour Organization), l'agenzia delle Nazioni Unite che si occupa di giustizia sociale e diritti umani, ha da tempo stabilito gli standard necessari per garantire l'equità sociale. Quelle definite dall'ILO non sono norme vincolanti per gli Stati, ma solo convenzioni e raccomandazioni la cui adesione è facoltativa.

Esistono inoltre, anche altri strumenti per garantire la CSR, adottabili dalle singole aziende, come la linea guida ISO 26000, lo standard SA 8000 e lo standard AA 1000. Oltre a questi strumenti, vi sono anche i codici di condotta ed i bilanci sociali che rappresentano validi metodi in mano alle aziende per mostrare la propria serietà nell'adozione della CSR.

Il bilancio sociale è un documento mediante il quale l'azienda comunica volontariamente gli esiti della sua attività, non limitandosi ai soli aspetti finanziari e contabili, ma comunicando anche gli effetti che l'attività dell'azienda produce sull'ambiente e sull'insieme degli *stakeholder*. Un'azienda ha come motivazioni per adottare un bilancio sociale, il soddisfacimento della crescente richiesta di informazioni da parte degli *stakeholder* sull'impegno sociale dell'organizzazione e, in secondo luogo, per avviare con essi un dialogo costruttivo fondato su elementi oggettivi, trasparenti, esaustivi. Il documento ha anche valore di strumento di autoverifica in merito al percorso che l'azienda sta seguendo, in modo da poter programmare i propri interventi futuri in ambito sociale.

Queste forme di comunicazione della responsabilità in ambito sociale si sono sviluppate nel settore tessile e della moda, al punto di divenire un importante strumento di marketing. Tra le tante iniziative in atto, la manifestazione fieristica internazionale "Ethical Fashion Show" impiega gli stessi strumenti della moda convenzionale per dare una visibilità alla responsabilità, sia in ambito ambientale che sociale. Le aziende che partecipano a questo evento, parallelo alla settimana della moda, si distinguono per il loro impegno nelle tematiche di CSR come il mantenimento del *know how* tradizionale o la tutela di categorie di lavoratori. L'impegno si concretizza nell'adesione ad una carta di buona condotta, un manifesto riconosciuto dagli organizzatori della manifestazione.

Anche la Camera Nazionale della Moda Italiana nel 2012 ha promosso la realizzazione di un "Manifesto della sostenibilità per la moda italiana" che ha come obiettivo quello di "tracciare una via italiana alla moda responsabile e sostenibile e di favorire l'adozione di modelli di gestione responsabile lungo tutta la catena del valore" con particolare attenzione all'uso di "materie prime, materiali e tessuti ad alto valore ambientale e sociale". Il Manifesto interpreta le sfide globali della sostenibilità, definendo azioni concrete e distintive per le imprese italiane; si propone inoltre come uno strumento in grado di guidare le imprese italiane a cogliere le opportunità offerte da una maggiore attenzione agli aspetti ambientali e sociali e, al tempo stesso, assistere le imprese a gestire al meglio i rischi che ne conseguono (Camera Nazionale della Moda Italiana, 2012).

La regione Toscana ha mostrato particolare interesse verso la responsabilità sociale, vedendola come un punto di forza dell'imprenditoria locale, oltre che valido contributo alla competitività del sistema toscano. Nella pratica questa volontà si concretizza attraverso la promozione dello strumento di certificazione SA8000, attraverso la previsione di contributi alla piccola e media impresa che avviano il processo di certificazione. Allo stesso tempo la

Regione punta a creare degli *stakeholder* informati e consapevoli grazie a studi specifici, indagini ed approfondimenti.

Una delle prime azioni della Regione Toscana, in materia di responsabilità sociale, è stata la realizzazione del convegno internazionale “Fabbrica Ethica”, tenutosi a marzo del 2002, in cui è stata presentata l’azione regionale; quest’ultima è stata poi messa a confronto con il dibattito teorico in corso sottoposta al giudizio di rappresentanti dei diversi *stakeholders* coinvolti nell’iniziativa (sindacati, ONG, associazioni datoriali, istituti di ricerca, terzo settore). Questo convegno ha fatto nascere un sito internet che ha lo scopo di raccogliere pubblicazioni e materiale relativo alla CSR in modo da fornirle visibilità. Il progetto Fabbrica Ethica lavora attraverso:

- incentivi alle imprese ed inserimento della RSI nei criteri di priorità e nei documenti di programmazione;
- processi culturali: formazione, informazione, comunicazione;
- dialogo con gli attori socio-economici: *stakeholder* – Commissione Etica Regionale;
- studi, indagini ed approfondimenti;
- partecipazione al dibattito nazionale ed internazionale.

Nel 2006 la Regione Toscana ha emanato L.R. 17/2006 “Disposizioni in materia di responsabilità sociale”. Tra le finalità di questa legge vi è la promozione, l’attuazione e la diffusione di una cultura della responsabilità sociale, riconosciuta dalla Regione come un processo che, attraverso il miglioramento continuo, assicura il perseguimento dei diritti umani, economici, del lavoro e sociali. Nella pratica la legge prevede la comunicazione e l’informazione dei vari *stakeholder*, la messa a punto di un sistema di contributi pubblici e l’istituzione di una Commissione Etica Regionale.

1.3 Il greenwashing

Al fine di attirare una clientela sempre più attenta alle tematiche ambientali e sociali, alcune compagnie si pubblicizzano con credenziali che risultino pro-ambiente o filantropici ma che in realtà risultano vaghi e, in alcuni casi, falsi. Questa pratica di presentare un’immagine pubblica migliore rispetto al reale impegno dell’azienda è nota come greenwashing (Furlow, 2010). Questa parola è un neologismo che unisce il concetto di “green” (verde, inteso in senso ecologico) e di “whitewashing” (dissimulare, nascondere, riabilitare). L’Oxford English Dictionary definisce il greenwashing come “disinformazione diffusa da un’organizzazione in modo da ottenere un’immagine pubblica responsabile in ambito ambientale oppure un

immagine pubblica di responsabilità ambientale percepita come infondata o intenzionalmente fuorviante”. Il caso più eclatante di greenwashing per il settore tessile è avvenuto nell’agosto del 2009 quando la FTC (Federal Trade Commission) ha accusato alcune compagnie americane di creare aspettative ecologiche immotivate. I prodotti in questione erano reclamizzati come biodegradabili e fabbricati con procedimenti ecocompatibili mentre in realtà si trattava di fibre sintetiche (rayon da pasta di cellulosa a partire da bambù), ben lontane da queste proprietà (Terrachoice, 2010). Questa pratica risulta dannosa per l’intero settore, facendo da barriera ad un vero sviluppo sostenibile. Ad aggravare il problema si aggiunge il fatto che le pubblicità di stampo *eco-friendly* non sono strettamente controllate. Il rischio è di creare consumatori scettici verso le iniziative realmente ecosostenibili e di impedire al consumatore di comprendere a fondo l’impatto dei propri acquisti (Furlow, 2010). In risposta alle preoccupazioni dei consumatori riguardo al settore tessile, molti grandi marchi hanno avviato campagne per dare un’immagine di sé più “green”, fino ad arrivare alla creazione di apposite linee di moda “ecosostenibili”. Alcune di queste campagne pubblicitarie però sono state smascherate come greenwashing dalle azioni di *stakeholder* come Greenpeace (Greenpeace, 2012), enti no profit o associazioni di consumatori (ACU Toscana, 2013). La migliore forma di lotta al greenwashing è l’adozione da parte delle aziende produttrici di standard ecologici legittimati da enti di certificazione terzi. Anche in questo campo però la rapida nascita di auto certificazioni prive di un reale impegno, se non addirittura completamente false, rende difficile distinguere il reale impegno da uno solamente figurato (Terrachoice, 2010).

1.4 Certificazioni nel settore tessile

Alle normative cogenti, imposte dai singoli stati o dalle comunità, si affiancano tutta una serie di etichette eco-tossicologiche di natura volontaria. Queste certificazioni hanno propri disciplinari contenenti parametri generalmente più restrittivi rispetto a quelli imposti dalla legge, al fine di garantire una maggiore responsabilità in ambito ambientale, sociale o entrambi. Queste certificazioni coprono uno o diversi dei seguenti campi:

- sostenibilità ambientale del ciclo di vita del prodotto;
- criteri di responsabilità sociale delle lavorazioni e degli addetti;
- adeguamento alle migliori tecnologie disponibili nell’ambito del risparmio sia energetico che delle risorse impiegate;
- impiego di materie prime derivanti dall’agricoltura biologica (Bartolini *et al.*, 2013).

Le certificazioni si distinguono in certificazioni di prodotto e certificazioni di processo. Le prime sono di tipo diretto in quanto accertano la conformità dei prodotti a determinati requisiti. Le certificazioni di processo sono invece indirette in quanto non fanno riferimento a specifici requisiti che deve rispettare il prodotto, ma si limitano ad assicurare la capacità di un'organizzazione di strutturarsi e gestire le proprie risorse ed i propri processi produttivi rispettando determinati requisiti.

1.4.1 Certificazioni di processo

ISO 14001



L'ISO (International Standard Organization) ha creato con la serie 14000 un insieme di strumenti manageriali a disposizione delle aziende ed organizzazioni che vogliono mettere sotto controllo il proprio impatto ambientale. La norma 14001 fornisce le indicazioni generali per l'attuazione di un sistema di gestione ambientale mentre la ISO 14004 è lo strumento pratico per la messa a punto del sistema, fornendo le linee guida per l'attuazione della 14001. L'adesione alla 14001 è volontaria, ma le richieste del mercato la rendono sempre più necessaria per poter accedere. La certificazione si basa sul controllo degli impatti ambientali dell'azienda, tramite l'attuazione di un Sistema di Gestione Ambientale, unito alle attività realizzate, ai prodotti e ai servizi offerti. Oltre a questo, la norma prevede da parte dell'azienda un piano di miglioramento delle proprie performance ambientali. I campi interessati dalla norma sono quegli aspetti relativi ad attività, prodotti e servizi dell'organizzazione, quali:

- progettazione e sviluppo;
- processi produttivi;
- imballaggio e trasporto;
- prestazione ambientale e prassi in uso presso appaltatori e fornitori;
- gestione dei rifiuti;
- estrazione e distribuzione di materie prime e risorse naturali;
- distribuzione, uso e fine vita dei prodotti;

- fauna e biodiversità.

EMAS



La certificazione EMAS (acronimo di Eco-Management and Audit Scheme), creata con il Regolamento CE n. 761 del 2001 è oggi alla sua terza versione (EMAS III), introdotta con il regolamento 1221/09. Questa certificazione di natura volontaria introduce il sistema comunitario di ecogestione e audit ambientale, il cui obiettivo è migliorare le performance ambientali e fornire alle organizzazioni uno strumento di valutazione e gestione del loro impatto ambientale, basato sia sui limiti imposti dalle leggi che sul miglioramento continuo delle prestazioni. A differenza della ISO, di carattere privatistico, la norma EMAS è di tipo pubblico ma nel pratico le due certificazioni differiscono di poco. Con la modifica apportata nel 2009 sono stati introdotti specifici indicatori ambientali:

- efficienza energetica: percentuale del consumo totale annuo proveniente da fonti rinnovabili espressa in MWh o GJ;
- efficienza dei materiali: flusso di massa annuo dei diversi materiali impiegati espresso in tonnellate;
- acqua: consumo idrico totale annuo espresso in m³;
- rifiuti: produzione totale annua di rifiuti, suddivisa per tipo, espressa in t;
- biodiversità: utilizzo del terreno in m² di superficie edificata;
- emissioni: emissioni totali annue di gas serra in tonnellate di CO₂ equivalente ed emissioni annuali totali nell'atmosfera di SO₂, NO₂ e PM in chilogrammi o tonnellate.

Il marchio EMAS è valido a livello europeo ed è aperto a qualsiasi organizzazione del settore pubblico e privato che vuole migliorare l'efficienza ambientale.



Dal 1994, con la costituzione di un gruppo di lavoro Transmax, si è assistito alla progressiva unificazione di differenti organismi di controllo del commercio equo e solidale. Punto finale di questa unificazione è stata la creazione della Fairtrade Labelling Organizations International (FLO) nel 1997. FLO è un'organizzazione la cui missione è quella di definire standard univoci del Fairtrade e regolarne la certificazione. Nel 2002 la FLO ha lanciato un marchio di certificazione Fairtrade internazionale, con la finalità di migliorare la visibilità del marchio, facilitare gli scambi transfrontalieri e semplificare le procedure di esportazione. Nel gennaio 2004, la FLO è stata divisa in due organizzazioni indipendenti: FLO International, che stabilisce gli standard Fairtrade e fornisce sostegno alle imprese produttrici, e la FLO-CERT, che controlla e certifica le organizzazioni di produttori. Lo scopo della divisione è stato quello di garantire l'imparzialità, l'indipendenza del processo di certificazione e la conformità alle norme ISO 65 per gli organismi di certificazione dei prodotti.

Gli attori del commercio equo e solidale sono:

- I produttori: si tratta generalmente di piccole organizzazioni (familiari o con struttura cooperativa) localizzate in aree svantaggiate dei paesi del sud del mondo. Caratteristica comune di queste realtà è la difficoltà di inserimento all'interno del mercato tradizionale. Questa filiera fornisce la possibilità di trovare un nuovo sbocco commerciale, garantendo una tutela sia sul prezzo che sul ritiro della merce. In cambio il produttore deve adottare tecniche di produzione che siano sostenibili sotto l'aspetto ambientale e sociale.
- I *trader*: sono i soggetti, spesso associazioni, che si occupano materialmente del trasporto delle merci. Hanno un ruolo fondamentale perché generalmente il produttore non avrebbe i mezzi per compiere questa operazione.
- I distributori: sono le organizzazioni che vendono i prodotti nei mercati occidentali o si occupano della distribuzione ai supermercati. Oltre a questo ruolo "commerciale" se ne affianca uno più culturale come la sensibilizzazione delle persone alle tematiche sociali coinvolte.

- Gli enti di certificazione: la presenza di una certificazione assicura al consumatore che il prodotto risponde a dei requisiti ben precisi, definiti all'interno di un disciplinare. L'ente di certificazione effettua un controllo iniziale al produttore e se vi è conformità viene rilasciata la certificazione su pagamento di un corrispettivo. Ogni anno il produttore è tenuto a rinnovarla ed è sottoposto a regolari visite ispettive.

Il fine della certificazione è quello di creare un partenariato commerciale basato sul dialogo, sulla trasparenza e sul rispetto, che cerca una maggiore equità nel commercio internazionale. Esso contribuisce allo sviluppo sostenibile, offrendo migliori condizioni commerciali ed assicurando i diritti dei produttori e dei lavoratori, soprattutto del sud del mondo.

1.4.2 Certificazioni di prodotto

ECOLABEL



Il marchio Comunitario di qualità ambientale Ecolabel (Regolamento CE n. 66/2010) ha come obiettivo quello di promuovere prodotti e servizi che nel corso dell'intero ciclo di vita presentano un ridotto impatto sull'ambiente. L'uso dell'Ecolabel è concesso in Italia dal Comitato Ecolabel-Ecoaudit Sezione Ecolabel Italia (è previsto dal regolamento 413/1995 e costituito con DM 12.11.1996). Si tratta di uno strumento volontaristico che permette a produttori e distributori di distinguere i propri prodotti sul mercato grazie ad un'etichetta ecologica riconoscibile dai consumatori. Il marchio ha una natura pubblica ed ha come punto di forza la sua diffusione nei 28 stati membri dell'Unione Europea ed anche in Norvegia, Islanda e Liechtenstein. La concessione dell'utilizzo dell'etichetta ECOLABEL avviene a seguito di una verifica della conformità dell'azienda verso i requisiti richiesti mediante prove effettuate in laboratori accreditati. La documentazione che attesta il rispetto dei criteri deve essere inviata all'organismo nazionale competente che esaminerà la richiesta e darà l'eventuale delibera entro un massimo di tre mesi. Alla delibera dell'organismo competente segue la sua notifica alla Commissione Europea e la stipula di un contratto sulle condizioni d'uso. L'etichetta viene rilasciata per un periodo di produzione limitato (massimo tre anni).

Punto di forza del marchio ECOLABEL è la sua selettività: l'etichetta viene concessa solo a quei prodotti che hanno un ridotto impatto ambientale. I criteri su cui si basa questa selezione vengono periodicamente revisionati e resi più restrittivi, quando se ne verifichi la necessità, in modo da mantenere una selezione dell'eccellenza e favorire il miglioramento continuo della qualità ambientale dei prodotti.

Il campo di applicazione comprende:

- capi di abbigliamento e accessori costituiti almeno dal 90% di fibre tessili;
- prodotti tessili per interni costituiti almeno dal 90% di fibre tessili;
- fibre, filati e tessuti destinati alla produzione di capi di abbigliamento, accessori o prodotti tessili per interni.

Per gli articoli di abbigliamento e accessori tessili, nonché per i prodotti tessili per interni, nel calcolo della percentuale di fibre tessili non devono essere considerati i piumini, le piume, le membrane ed i rivestimenti.

La certificazione Ecolabel per il tessile (capi di abbigliamento, biancheria da letto e prodotti tessili per interni) attesta che:

- durante la produzione delle fibre è stato limitato l'uso di sostanze nocive per l'ambiente acquatico e l'atmosfera;
- il rischio di reazioni allergiche è ridotto;
- il prodotto non si restringe più dei prodotti normali;
- la solidità delle tinte al lavaggio, allo sfregamento a secco e alla luce è equivalente a quella dei prodotti convenzionali.

Per ottenere il marchio di qualità ecologica europeo i prodotti tessili devono soddisfare i criteri Ecolabel intesi a favorire la riduzione dell'inquinamento idrico collegato alle principali fasi del ciclo di produzione tessile, compresa la produzione delle fibre, la filatura, la tessitura ortogonale, la tessitura a maglia, il candeggio, la tintura e il finissaggio. I criteri sui quali si basa l'assegnazione della certificazione si dividono in tre categorie: fibre tessili, processi e sostanze chimiche e idoneità all'uso.

Le fibre che vengono ammesse dalla certificazione con precisi requisiti sono: acrilico, cotone e altre fibre di cellulosa naturali, elastan, lino e altre fibre tessili liberiane, lana suda e altre fibre cheratiniche, fibre di cellulosa artificiali, poliammide, poliestere e polipropilene. I criteri non sono vincolanti per le fibre riciclate o nel caso in cui le fibre rappresentino meno del 5% del peso totale delle fibre tessili contenute nel prodotto. Per le altre fibre non sono stabiliti requisiti specifici mentre sono escluse le fibre minerali, di vetro, metalliche, di carbonio e altre fibre inorganiche.

Per quanto riguarda il lino e le altre fibre tessili liberiane (tra cui il ramiè), il requisito imposto dalla ECOLABEL è che le fibre non siano state ottenute mediante macerazione in acqua, a meno che le acque reflue derivanti da tale procedimento non siano trattate in modo tale da ridurre il fabbisogno chimico di ossigeno (COD) o il carbonio organico totale (TOC) di almeno il 75% per le fibre di canapa e di almeno il 95% per il lino e le altre fibre tessili liberiane (APAT, 2012).

I criteri per i processi produttivi e l'impiego di sostanze chimiche sono molteplici e si applicano a:

- Ausiliari e prodotti di finissaggio per fibre e filati;
- Agenti biocidi o biostatici;
- Decolorazione o depigmentazione;
- Ponderazione;
- Insieme delle sostanze e preparazioni chimiche;
- Detergenti, ammorbidenti, agenti complessati;
- Agenti candeggianti: divieto degli agenti clorati per il candeggio dei filati, dei tessuti e dei prodotti finali;
- Impurità nei coloranti: materia colorante (solubile o non solubile) caratterizzata da affinità con la fibra;
- Impurità nei pigmenti: materia colorante insolubile caratterizzata da affinità con la fibra;
- Tinture con mordenti al cromo;
- Coloranti a complesso metallico;
- Coloranti azoici;
- Coloranti cancerogeni, mutageni o tossici per la riproduzione;
- Coloranti potenzialmente sensibilizzanti;
- Carrier (rigonfianti) alogenati per il poliestere;
- Formaldeide;
- Scarichi idrici derivanti dal trattamento a umido;
- Ritardanti di fiamma;
- Finissaggio anti infeltrimento;
- Finissaggio dei tessuti;
- Imbottiture;
- Rivestimenti, laminati e membrane;
- Consumo di acqua e di energia.

Sul prodotto finito la certificazione contempla i seguenti parametri:

- Variazioni delle dimensioni durante il lavaggio e l'asciugatura;
- Solidità delle tinte al lavaggio;
- Solidità delle tinte al sudore (acido o alcalino);
- Solidità delle tinte allo sfregamento a umido;
- Solidità delle tinte allo sfregamento a secco;
- Solidità delle tinte alla luce;
- Informazioni presenti sul marchio di qualità ecologica.

OEKO TEX



L'Oeko-Tex® Standard 100 nacque all'inizio degli anni '90 su volontà dell'Istituto Austriaco per la Ricerca Tessile (ÖTI) e l'Istituto di Ricerca Tedesco Hohenstein per fornire al consumatore un'informazione oggettiva sulle qualità umano-ecologiche dei prodotti tessili. Nel settore questo marchio è molto diffuso in quanto specifico per i prodotti tessili (a differenza di ECOLABEL che copre anche altre tipologie di merci). Inoltre, a differenza del marchio comunitario che valuta l'impatto della produzione, Oeko-Tex si basa su una "ecologia umana", valutando l'impatto del prodotto finale sulla salute del consumatore.

Il sistema Oeko-Tex® si basa sui seguenti criteri:

- Utilizzo di metodi di controllo uniformi e basati su ricerche scientifiche (rilevanti per la sicurezza dei prodotti tessili);
- Revisione annua e sviluppo dei valori limite e dei criteri;
- Analisi e certificazione gestite da istituti di controllo indipendenti e competenti;
- Verifica delle materie prime, semilavorati e prodotti finiti in tutte le fasi di lavorazione (principio modulare);
- L'utilizzo di materie prime già certificate Oeko-Tex® produce effetti sinergici nei controlli, tra cui la riduzione dei costi per le analisi;
- Conformità dei prodotti grazie all'assicurazione qualità interna alle aziende;
- Monitoraggio dei prodotti attraverso regolari controlli sul mercato e ispezioni nelle aziende da parte di ispettori indipendenti dell'Associazione Oeko-Tex®.

Il sistema di controllo Oeko-Tex permette di fornire uno standard che si mantiene costante durante tutta la produzione, indipendentemente da dove questa venga eseguita, grazie ad un controllo continuo, eseguito ogni volta che viene effettuata una modifica chimica o fisica del prodotto.

I livelli di controllo della certificazione sono 4:

- Classe I, prodotti tessili per l'infanzia e per bambini di età inferiore a tre anni come biancheria intima, abbigliamento, biancheria da letto, coperte, materassi, pupazzi, etc.
- Classe II, prodotti tessili che hanno la maggior parte della loro superficie in diretto contatto con la pelle come biancheria intima, biancheria da letto, asciugamani, camicie, bluse, calze, calzini, etc.
- Classe III, prodotti tessili che non sono a diretto contatto con la pelle o che lo sono solo per una minima parte della loro superficie come giacche, cappotti, interfodere, etc.
- Classe IV, materiali decorativi che non entrano a contatto con la pelle se non occasionalmente come tovaglie, tende, tappezzeria, materassi, etc.

I prodotti di classe I sono quelli che devono rispettare dei parametri più restrittivi, con prove che simulano la sensibilità della pelle dei bambini. Operazioni di finissaggio eseguite con formaldeide sono vietate ed è richiesta la solidità del colore alla saliva. I parametri divengono più elastici salendo di classe, ma sempre garantendo un'elevata sicurezza al consumatore.

A seguito dell'elevato numero di richieste di adesione dei primi anni, il marchio si è evoluto creando un secondo marchio superiore dai criteri maggiormente restrittivi. Il prerequisito per la certificazione secondo OEKO-TEX® Standard 1000 è l'adempimento dei criteri ambientali e sociali nonché la dimostrazione che almeno il 30% della produzione complessiva è già certificato secondo OEKO-TEX® Standard 100. Sistemi di gestione ambientale intersettoriali, quali ISO 14000 oppure EMAS, sono considerati per il conseguimento della certificazione OEKO-TEX® Standard 1000, sostenendoli idealmente. Lo stesso vale per eventuali sistemi di assicurazione qualità secondo principi interni all'azienda o la norma ISO 9000 già adottati.

I criteri su cui si basa questa certificazione sono:

- Certificazione dei prodotti secondo OEKO-TEX® Standard 100;
- Rispetto delle leggi nazionali;
- Rispetto di severe disposizioni per la depurazione delle acque di scarico e le emissioni di aria di scarico / gestione ecologica dei rifiuti;
- Impiego di tecnologie, sostanze chimiche e coloranti che rispettano l'ambiente (ad es. divieto dei candeggi al cloro);

- Impiego ottimizzato dell'energia e dei materiali;
- Dimostrazione di un sistema di gestione ambientale e della qualità;
- Igiene sul posto di lavoro e sicurezza sul lavoro (basso inquinamento acustico e bassa aerodispersione di polveri, attuazione delle misure di protezione necessarie, ecc.);
- Adempimento dei criteri sociali (divieto del lavoro minorile, nessuna discriminazioni/lavoro forzato, retribuzione adeguata al rendimento, regolamentazione dell'orario di lavoro e dei periodi di ferie, ecc.).

La certificazione si ottiene previa richiesta scritta da parte del produttore a uno degli istituti di controllo autorizzati o a uno dei 14 uffici di rappresentanza ufficiale, presenti in varie parti del mondo. I campioni presentati sono analizzati esclusivamente presso gli istituti membri in Europa e Giappone per garantire sempre un livello di controllo elevato. Come metodo di analisi viene impiegato il criterio del "caso peggiore". Vengono cioè analizzati i campioni più critici: quelli con la maggior quantità di copertura, i colori più scuri ed intensi e quelli per la cui produzione è stata impiegata la maggior quantità di prodotti di finissaggio.

Un prerequisito per il rilascio del certificato da parte dell'istituto di controllo o del centro di certificazione responsabile è la compilazione della dichiarazione di conformità da parte del produttore con la quale dichiara che la qualità della produzione, durante il periodo di validità del certificato Oeko-Tex®, sarà conforme a quella degli articoli analizzati in fase di certificazione. La domanda da parte del produttore consiste nella presentazione di vari dati:

- Descrizione dei prodotti di cui si richiede il certificato;
- Descrizione dei dettagli delle fasi del processo produttivo impiegato per la produzione del prodotto;
- Un elenco di tutti i coloranti e ausiliari tessili impiegati;
- Schede di sicurezza dei prodotti di finissaggio;
- Ragione sociale di tutti i fornitori di ciascuna componente del prodotto, dalle materie prime fino agli accessori (prodotti confezionati);
- Copie dei certificati Oeko-Tex® di ciascuna materia prima già certificata.

Un'altra parte integrante della certificazione Oeko-Tex® consiste nei controlli periodici dei prodotti, che gli istituti accreditati effettuano regolarmente sul mercato per assicurare il continuo rispetto dei requisiti.

1.4.3 Il tessile biologico

Grazie alla nascita del trend biologico nel settore agroalimentare, l'interesse dei consumatori verso questi prodotti si è estesa anche a quei settori non direttamente percepiti come connessi alla agricoltura, quale il tessile.

La ricerca di una certificazione biologica per il tessile ha portato alla realizzazione di uno standard internazionale denominato GOTS (Global Organic Textile Standard) che consente di definire in modo univoco quando un prodotto tessile può essere definito e riconosciuto biologico in ambito internazionale.



La certificazione può essere concessa solo alle aziende che producono partendo da fibre vegetali e dimostrando l'adesione a criteri di sostenibilità ambientale. L'azienda interessata deve fare richiesta ad un ente certificatore che valuterà la rispondenza degli standard aziendali con quelli del regolamento di certificazione con una visita ispettiva. Una volta rilasciata la conformità segue l'emissione del certificato con l'iscrizione al registro dei prodotti certificati. A questo segue l'attività di sorveglianza con cui gli enti di certificazione valutano il mantenimento della conformità agli standard. I riferimenti normativi per il tessile biologico sono numerosi:

- Regolamenti sul biologico 834/2007 e 889/2008;
- Standard IFOAM;
- REG CEE 880/92;
- REG CEE 1836/93 concernente il sistema di Ecogestione e Audit ambientale;
- OEKO-TEX Standard 10;
- norme ISO della serie 9000 e 14000.

Le fibre impiegate nella produzione possono essere solamente di origine vegetale e provenienti da agricoltura biologica e vi è la possibilità di certificare stoffe, tessuti e capi

d'abbigliamento finiti che contengano almeno il 95% in peso di fibre biologiche. Per le fasi successive sono imposti rigidi standard, con una limitata possibilità d'impiego di composti chimici specialmente per la fase di tintura. Lo standard del tessile biologico richiede che non vengano utilizzate tutte quelle sostanze che sono difficilmente degradabili (Persistenti), che si accumulano nell'ambiente (Bioaccumulative) e tossiche (Tossiche). Tutte le fasi della filiera devono essere tracciate e controllate in base ad un piano di monitoraggio sia interno che a cura di un ente certificatore esterno.

Tra le sostanze non ammesse troviamo:

- Sostanze che contengono metalli pesanti con tossicità riconosciuta (es. piombo, cromo, rame, nichel, cadmio, stagno, zinco, ecc.);
- Sostanze o preparati alle quali siano assegnate o possano essere assegnate al momento della richiesta di certificazione, una delle seguenti frasi di rischio o loro combinazioni: R39, R40, R42, R43, R45, R46, R48, R49, R50, R51, R52, R53, R58, R59, R60, R61, R62, R63, R68 (DIR 92/32/CEE);
- Sostanze tossiche per i mammiferi ($LD_{50} < 2000 \text{ mg/kg}$);
- Sostanze di difficile degradazione che siano ritenute potenzialmente bioaccumulative;
- Sostanze pericolose per l'ambiente ai sensi dei criteri di classificazione dati dalla Direttiva CE 67/548.

L'AIAB (Associazione Italiana per l'Agricoltura Biologica) ha sviluppato un proprio marchio per il tessile biologico in accordo con i principi stabiliti dalle GOTS.



Questo marchio certifica un prodotto tessile ottenuto da fibra naturale biologica:

- prodotta conformemente al Regolamento UE 834/07;
- che non ha subito processi di sbiancamento a base di cloro;
- che nel processo di tintura e stampa non è stata sottoposta a sostanze contenenti metalli pesanti quali nichel, cromo, rame, cobalto.

Per la concessione del marchio "Tessuto biologico" è richiesto il soddisfacimento di determinate condizioni. Il disciplinare biologico si applica a tutte le fibre di origine vegetale e animale ed ai loro prodotti, tra cui: fibre, filati, tessuti, capi di abbigliamento, prodotti tessili per interni, tessuti non tessuti, accessori tessili e non tessili. I prodotti conformi al disciplinare

così ottenuti possono essere commercializzati con la dicitura “tessile biologico” quando sono composti per almeno il 95% da fibre di origine biologica, il 5% rimanente può essere costituito da fibre non biologiche o fibre artificiali qualora che ne venga giustificata la loro essenzialità per il prodotto. Nel caso che le fibre di origine biologica non arrivino al 95% ma è comunque superiore al 70%, è consentito indicare in etichetta la percentuale di fibre biologiche contenute.

Nonostante il tessile biologico abbia una rete che si estende ormai in tutto il mondo, resta una realtà frammentata, fatta di piccoli operatori e a basso input tecnologico. Per quanto riguarda l'attenzione dei grandi marchi della moda, il settore biologico non suscita particolare interesse e solo pochi grandi marchi hanno sviluppato apposite linee. Il concetto di biologico sembra essere diventato un'alternativa alla moda classica e non un valore aggiunto da implementare. Per una corretta diffusione della certificazione biologica nel settore tessile è necessario garantire una corretta informazione verso il consumatore per renderlo consapevole del significato del biologico. Parallelamente a quanto è già stato decretato in campo agroalimentare, il biologico è una garanzia di maggiore sostenibilità ambientale e non necessariamente di una migliore qualità del prodotto. Nel settore tessile, dove l'aspetto salutistico diventa fondamentale, questo punto può risultare particolarmente rischioso e deve essere affrontato con la dovuta cautela per non generare nel consumatore un effetto di “tradimento” da parte del prodotto in quanto può non ritrovarvi soddisfatte tutte le aspettative.

1.5 Conclusioni

Come visto la filiera tessile presenta criticità in tutte le sue fasi, dalla produzione delle materie prime, alla realizzazione dei filati, al finissaggio dei tessuti. Per andare verso un tessile sostenibile deve essere presa in considerazione la riduzione dei rischi ambientali, la riduzione dell'uso di risorse non rinnovabili e l'adozione di migliori standard per l'impiego di manodopera. I principali assi in cui si sta sviluppando il tessile ecosostenibile sono tre:

- produzione delle materie prime;
- processi di trasformazione;
- innovazione di prodotto.

Per muoversi verso una produzione tessile più sostenibile, devono essere presi in considerazione vari aspetti:

- Eliminare i rischi ambientali e sociali connessi all'approvvigionamento delle materie prime;
- Usare materie prime tracciabili e certificate secondo standard internazionali riconosciuti;
- Minimizzare l'emissione di inquinanti e di rifiuti;
- Raggiungere un efficiente uso delle risorse, con attenzione ad acqua ed energia;
- Assicurarci che non vi siano violazioni dei diritti umani e che tutti i lavoratori nella filiera siano remunerati in maniera equa;
- Sviluppare una progettazione del prodotto compatibile con la visione cradle to cradle.

Attualmente in Europa vi è un incremento della domanda di prodotti tessili ottenuti con fibre vegetali provenienti da agricoltura sostenibile o biologica (Müssig, 2010). La profonda crisi che ha colpito le imprese italiane ha portato molte realtà a rivedere il loro metodo produttivo, cercando in questa opportunità lo strumento per superare la difficile fase economica, andando incontro a una richiesta del mercato sempre più forte (Greenitaly, 2013). Il concetto di tessile naturale, sviluppatosi negli ultimi anni in risposta alla delocalizzazione della produzione ed alla crescente “artificializzazione” delle materie prime impiegate, ha oggi una sua collocazione ben precisa. Con il termine di tessile naturale viene ideologicamente associata l'idea di una produzione di capi di abbigliamento e accessori realizzati con fibre di origine non sintetica (vegetali o animali), prodotte con metodi eco-sostenibili sia nella fase di produzione agricola, ad esempio con metodo biologico, che nelle successive fasi di trasformazione e finissaggio. Per il consumatore a questo concetto si associa una maggiore salubrità del prodotto ed un minore rischio per la sua salute.

Perché un prodotto si possa dire sostenibile lo deve essere tutta la filiera: dalla produzione delle materie prime di partenza, alla trasformazione e allo smaltimento. La metodologia considera che tutte le fasi di vita di un prodotto sono intercorrelate, cioè ritiene che da una operazione discenda la successiva. Se uno di questi punti non viene rispettato crolla l'intera filiera. Alla fine della sua vita, il prodotto ecosostenibile, deve essere in grado di tornare all'ambiente senza arrecare danno, ovvero che sia biodegradabile.

L'idea generale per gli operatori del settore ed i consumatori resta quindi che il tessile naturale sia un prodotto di nicchia, che offre maggiori garanzie per la salute ma a costi decisamente superiori, rispetto al tessile convenzionale. La richiesta più frequentemente riscontrata è quella della creazione di un marchio di tutela, che dia al consumatore maggiori informazioni sulle materie prime e i processi adottati e che possa garantire al produttore una maggiore

tutela sul mercato.

La nascita dei sistemi di certificazione sia di prodotto che di processo rappresentano non solo una spinta verso il cambio di rotta verso la sostenibilità, ma sono anche una valida opportunità per la rinascita del settore tessile nazionale. I vantaggi offerti dalle certificazioni sono molteplici. In primo luogo permettono alle aziende virtuose di distinguersi sul mercato, mantenendo competitività con i prodotti a basso prezzo ma alto impatto ambientale. Secondariamente i consumatori riescono a riconoscere in modo univoco l'etichetta attribuendo una qualità percepita al prodotto. Questo trend incide sulla produzione nel settore, spingendo tutte le aziende ad adeguarsi a standard più elevati di responsabilità.

Capitolo 2

Le fibre vegetali ed il Ramie

2.1 Le fibre vegetali

Escludendo le fibre minerali, possiamo affermare che le fibre naturali sono il risultato di una esigenza evolutiva dell'organismo in cui si trovano. Ne deriva che le loro proprietà variano in funzione del ruolo che svolgono nella pianta (o nell'animale nel caso di fibre di origine animale). Le fibre vegetali impiegate commercialmente provengono dalle foglie, dagli steli, dal seme o dal frutto di piante. Sono fibre da seme o da frutto quelle del cotone (*Gossypium* sp.), del kapok (*Ceiba pentandra*) o del cocco (*Cocos nucifera*); sono fibre provenienti dalle foglie quelle del Sisal (*Agave sisalana* Perrine) e dell'Abacà (*Musa textilis*). Sono fibre da stelo quelle ottenute dalla canapa (*Cannabis sativa* L.), dal lino (*Linum usitatissimum* L.) e dal ramié (*Boehmeria nivea* L. Gaud). Tra le fibre da stelo è possibile distinguere due sottocategorie: quelle provenienti dalla corteccia (tiglio) e quelle provenienti dal legno. Escluso le fibre provenienti dal frutto, che si sviluppano a partire da cellule parenchimatiche, tutte le altre fibre si originano dai tessuti meristematici della pianta, influenzandone la forma e le dimensioni. Le fibre da legno sono generalmente più corte, con un rapporto lunghezza/diametro pari a 100, mentre quelle da tiglio hanno un rapporto molto più alto che può arrivare a diverse migliaia. Per l'impiego nel settore tessile le fibre devono essere classificate come lunghe, ovvero con una misura superiore ai 120-150 mm (Corbman, 1983). Le pareti cellulari delle cellule che formano le fibre sono costituite prevalentemente da fibrille di α -cellulosa, o cellulosa I, incorporate in una matrice di altri componenti complessi. Il grado di polimerizzazione della cellulosa varia da 2.000 nella parete primaria a 13.000 nella parete secondaria. Questo dato ha una particolare rilevanza in quanto è correlato alle proprietà meccaniche della fibra. Il grado di polimerizzazione della cellulosa funge anche da importante parametro qualitativo, dal momento che varia sensibilmente a seguito di processi degradativi, sia fisici che chimici (Müssig, 2010). La composizione chimica di una fibra varia in funzione a parametri biologici ed agronomici, ma in generale tutte le fibre vegetali risultano composte da:

- Cellulosa;
- Emicellulose;
- Lignina;
- Pectine;
- Cere;
- Sostanze idrosolubili.

Questi costituenti verranno trattati con maggiore accuratezza nella parte relativa alla

composizione chimica delle fibre di ramiè.

A seconda dello stadio di sviluppo della cellula, la parete cellulare è composta da un numero differente di strati che variano per spessore e composizione chimica. La parete secondaria rappresenta la maggior porzione della parete cellulare ed è costituita da molti strati, con fibrille di cellulosa disposte in un reticolo cristallino alternato a regioni amorse (Figura 2.1).

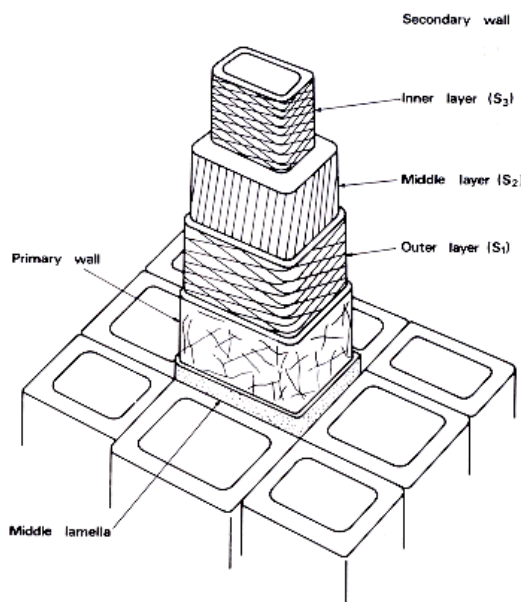


Fig.2.1 Schema della parete cellulare di una fibra corticale

A rendere stabile il reticolo di cellulosa sono i legami covalenti che si formano longitudinalmente sulla catena ed i legami ad idrogeno che si formano tra le differenti catene. Nelle fibre corticali le fibrille di cellulosa sono disposte con un angolazione inferiore ai 10° rispetto all'asse longitudinale, mentre nel caso di fibre da legno questo angolo di orientamento può arrivare a 20° . L'angolo di delle fibrille influenza le proprietà meccaniche della fibra: un angolo maggiore porta ad una minore resistenza meccanica allo sforzo (Altaner e Jarvis, 2008).

Le fibre vegetali possono essere costituite da singole cellule o da aggregati cellulari. Un sistema a cellule singole è rappresentato dalle fibre di cotone e di kapok, mentre tutte le altre fibre sono formate da fasci aggregati di cellule, definite "cellule fondamentali". Le fibre multicellulari si trovano allineate in aggregati di forma poligonale con una sottile lamella mediana, costituita da pectine e lignina, a saldarle. In questo caso la lamella mediana si oppone alla separazione delle fibre a seguito di azioni chimiche e microbiche. Per questo le fibre corticali devono seguire un processo di *degumming*, o macerazione, al fine di renderle atte all'impiego tessile.

Le fibre corticali sono situate all'interno della corteccia, zona esterna del caule situata al di

sotto dell'epidermide. Le fibre fanno parte dei tessuti meccanici della pianta, necessari per resistere agli sforzi sia fisiologici (peso della porzione aerea) che esterni (azione del vento, degli animali, etc.). I tessuti meccanici si dividono in collenchima e sclerenchima. Il collenchima è situato nella zona più superficiale dello stelo e si origina dal meristema fondamentale o dal procambio. Questo tessuto è costituito da cellule delle collociti, di forma allungata in senso longitudinale, a sezione poligonale provviste di una spessa parete cellulare di natura pectocellulosica. Sono caratterizzate da una notevole flessibilità ed elasticità e tipicamente non contengono lignina. Solo invecchiando possono subire la deposizione di incrostazioni di lignina (sclerificazione), diventando più rigide e trasformandosi così in sclerenchimi. Se ne deduce che lo sclerenchima, situato più internamente nello stelo, è un tessuto meccanico più rigido, che fornisce maggiore resistenza alla pianta. Le cellule che lo costituiscono possiedono pareti omogeneamente inspessite e lignificate. Queste cellule svolgono la loro funzione di protezione anche dopo la morte. Nello sclerenchima sono presenti due tipologie di cellule: gli sclereidi e le fibre. Gli sclereidi si possono trovare come cellule isolate o piccoli aggregati; sono di forma rotondeggiante e poliedrica, con parete molto spessa e intensamente lignificata. Le fibre invece sono cellule allungate e affusolate alle due estremità e possono essere composte interamente da cellulosa come nel caso del lino oppure essere lignificate, come nel caso di canapa e juta. Le fibre corticali rientrano in quella categoria di fibre definite extraxilari. La lunghezza delle fibre extraxilari è dovuta al loro particolare tipo di accrescimento: in una prima fase la cellula si accresce in armonia con le altre cellule circostanti (crescita di tipo simplastico) mentre successivamente le due estremità della cellula iniziano un processo di accrescimento indipendente, inserendosi fra le cellule sovrastanti e sottostanti (crescita per intrusione).

Le fibre contenute nello xilema, a causa della loro ridotta lunghezza (1mm), non rivestono particolare interesse per l'impiego tessile (Müssig, 2010).

Una delle più importanti fibre corticali extraxilari impiegata nel tessile, insieme al lino e canapa, è la *Boehmeria nivea* (L.) Gaud, nota anche come ramiè. Questa coltura riveste un particolare interesse non solo per la sua elevata diffusione nell'areale Asiatico, ma anche per le prospettive di introduzione nell'areale Mediterraneo (Angelini e Tavarini, 2013).

2.2 Caratterizzazione botanica del ramìe

Tassonomia:

- Regno: Plantae
- Divisione: Magnoliophyta
- Classe: Magnoliopsida
- Sottoclasse: Hamamelidae
- Ordine: Urticales
- Famiglia: Urticaceae
- Genere: *Boehmeria*
- Specie: *nivea*
- Nomi comuni: ramìe, ramia, china grass.

Alle *Urticaceae* appartengono più di 60 generi, diffusi in tutto il mondo escluse le zone a clima artico. In Italia sono diffusi allo stato spontaneo specie appartenenti ai generi *Urtica* e *Parietaria*. Appartengono alla Famiglia delle *Urticaceae* piante prevalentemente erbacee, annuali o perenni, con foglie opposte o spirali. I fiori sono generalmente unisessuali, aploclamidati, disposti in capolini o glomeruli. I fiori maschili hanno un numero di stami uguale al numero dei tepali, quelli femminili hanno l'ovario supero, costituito da un solo carpello e sormontato da uno stigma filamentoso o piumoso. L'impollinazione è di tipo anemogamo (Pignatti e Anzalone, 1982). Il Genere *Boehmeria* comprende circa 50 specie, di cui vengono impiegate per la fibra prevalentemente la *B. nivea* e la *B. tenacissima*, con una preferenza per la prima specie (Jarman *et al.*, 1978).

Boehmeria nivea (L.) Gaud (Figura 2.2) è stata descritta per la prima volta da Linneo nel 1737 che gli assegnò il nome *Urtica piyea*, successivamente modificato da Gaudichaud nel 1826 che la classificò sotto il genere *Boehmeria* e nominando il Genere in onore al botanico Georg Rudolph Boehmer (Luniak, 1949).



Fig.2.2 *Boehmeria nivea* (L.) Gaud, tavola botanica

La *Boehmeria nivea* è una pianta monoica, perenne, a portamento cespuglioso che può arrivare a differenziare da 10 a 60 fusti. Questi fusti si presentano arcuati, non ramificati, cilindrici e dotati di una leggera tomentosità. Raggiungono un'altezza di 2-3 m con diametri di 0,7-1,2 cm. Le foglie cuoriformi lunghe 9-15 cm con margine crenulato o dentellato sono alterne, picciolate (2-4 cm), di colore verde scuro sulla pagina superiore e bianco argenteo su quella inferiore, carattere da cui probabilmente deriva il nome della specie. I fiori sono unisessuali e monoici, di piccolissime dimensioni, di colore bianco-verdastro e riuniti in racemi ascellari cilindrici. Nei fiori femminili il perigonio si presenta tubuloso (Pignatti, 1982). I granuli pollinici si presentano come monadi, tri (tetra)-zono-porati, isopolari, oblato-sferoidali, con diametro medio di 18,8 μm nelle specie diploidi mentre in quelle poliploidi raggiunge dimensioni superiori (24,4 μm) (Travaglini *et al.*, 2009; Zhao, 1990). L'esina è sottile, liscia, microverrucata, formante un piccolo annulus attorno a pori circolari, di piccole dimensioni e talvolta opercolati. L'intina si presenta sottile, ma si ispessisce a formare onci convessi sotto i pori. Il frutto è un achenio indeiscente di piccole dimensioni contenente un solo seme (De Mastro, 1999). L'apparato radicale è composto da radici rizomatose di colore rosso cuoio che si sviluppano orizzontalmente e da radici capillari che si sviluppano verticalmente per oltre un metro di profondità. Sui rizomi si formano numerose gemme da cui si originano germogli e fusti, il cui numero tende ad aumentare con l'età (Bacci *et al.*, 2007). Questi rizomi rivestono un ruolo importante sia per la produzione degli steli che per la propagazione.

2.3 Storia e impiego

Il nome comune ramiè deriva dal nome “ramek” assegnato alla pianta dalle popolazioni autoctone della penisola malese che significa cordicella, legaccio. In differenti zone dell'Asia alla pianta sono assegnati nomi volgari tra cui Rhea, Popah, KhunKoora e Kurkunda (Kirby, 1963). Il ramiè è originario dell'Asia ed è stato coltivato per molti secoli in Cina e nei Paesi limitrofi. Insieme al lino ed alla canapa, è una delle colture da fibra utilizzate in epoca preistorica in Cina, India ed Indonesia. I primi scritti riguardanti questa coltura risalgono alla civiltà egizia, nel periodo compreso tra il 5000 ed il 3000 a.C., dove questa fibra veniva impiegata per vestire le mummie delle caste più elevate (De Mastro, 1999). Roehrich e Nhuan (1946) ne riportano l'utilizzo nel sud della Russia nel 900 a.C. circa.

Oltre che per l'estrazione della fibra, il ramiè trovava impiego anche come pianta officinale nella Medicina Tradizionale Cinese, che attribuisce alle radici proprietà epatoprotettive. Il suo utilizzo viene riportato nel testo della medicina classica cinese “Bie Lu”, scritto nel VI d.C. (Tian *et al.*, 2011). Queste caratteristiche sono state confermate da numerosi studi che hanno dimostrato l'attività antiinfiammatoria ed antiossidante (Li *et al.*, 2010).

Fino al 1300 d.C. questa coltura rappresentava la principale fonte di fibra tessile per la Cina, soppiantata poi dal cotone. La coltura fu introdotta per la prima volta in Europa nel 1733 in Olanda e successivamente nel 1844 in Francia, nel 1850 in Germania, nel 1851 in Gran Bretagna e nel Belgio nel 1860. Questi tentativi risultarono infruttuosi a causa della scarsa resistenza della pianta ai rigidi climi invernali dell'Europa settentrionale. Per quanto riguarda l'introduzione negli Stati Uniti, nel 1855 si hanno notizie delle prime attività produttive in Florida e successivamente la coltura si diffuse anche in Messico dove raggiunse uno sviluppo tale da far diminuire la coltivazione del cotone (Fioroni e Fioroni, 2004).

In Italia si trovano notizie relative ai primi tentativi di introduzione nel bolognese nel 1786 e successivamente in altre zone della penisola. Dopo un periodo di stasi, la coltura venne riproposta nel primo dopoguerra grazie all'attività del Professor Francesco Bruno del Regio Giardino Coloniale di Palermo il quale, attivo sostenitore delle potenzialità del ramiè, la reintrodusse nell'Italia Meridionale ed Insulare con metodo irriguo. La coltura si diffuse soprattutto in Sicilia con risultati promettenti, grazie anche alla presenza di un contributo economico (Bruno, 1938). Durante il periodo coloniale furono avviati tentativi di introduzione nel nord Africa e nell'Africa orientale, sia nelle colonie francesi che italiane. La politica autarchica, perseguita dal regime fascista, ha probabilmente enfatizzato le reali potenzialità della coltura in alcuni ambienti italiani per fini propagandistici. Il ramiè veniva impiegato per

la realizzazione delle uniformi militari fasciste, degli abiti da marinaio e veniva impiegato anche nella produzione di carta moneta (De Mastro, 1999). Ad ogni modo, l'abbandono del ramiè, al pari delle altre colture da fibra, sembra dovuto più a situazioni contingenti, non confortate da politiche agricole di ampio respiro, che a difficoltà tecniche.

Negli ultimi anni si è assistito ad una riscoperta di questa coltura per l'approvvigionamento di fibra vegetale sia per il settore tessile che per la realizzazione di materiali compositi. Anche la medicina moderna ha scoperto l'importanza del ramiè che oggi è inserito in alcune formulazioni erboristiche grazie alle sue proprietà antiinfiammatorie, antiossidanti, antibatteriche, diuretiche ed epatoprotettive. L'efficacia è stata dimostrata anche nella prevenzione degli aborti grazie ai flavoni glicosilati presenti nelle radici e nel rizoma, che inibiscono le contrazioni uterine in gravidanza (Tian *et al.*, 2011).

Attualmente il principale Paese produttore a livello mondiale è la Cina con 71.800 ha impiegati ed una produzione approssimativa di 114.080 Mg nel 2010. Il ramiè riveste un ruolo importante nell'economia cinese dove la sua coltivazione, trasformazione e commercio fornisce lavoro a circa cinque milioni di persone (Li-jun *et al.*, 2012). Altri importanti produttori a livello mondiale sono: Taiwan, Brasile, Laos, Filippine, Giappone, Indonesia, India, Kenya e Tanganica (De Mastro, 1999).

Attualmente, con l'aumento dell'interesse verso la tutela ambientale, la produzione del ramiè come alternativa ad altre fibre vegetali ad alto impatto ambientale (come il cotone) sta attirando l'attenzione del mercato tessile e del mondo della ricerca (Biswas *et al.*, 2013).

2.4 Esigenze e tecnica colturale

Le condizioni climatiche più favorevoli alla coltivazione del ramiè si trovano negli ambienti a clima sub-tropicale o a clima temperato, dove le temperature invernali non raggiungono lo zero. La coltura predilige ambienti riparati dal vento, con temperature comprese tra 18 e 28°C e con precipitazioni annue di 1000 – 1200 mm distribuite uniformemente nell'arco dell'anno (Kundu e Roy, 1962). Una volta raggiunto il pieno sviluppo, il fabbisogno idrico della coltura diminuisce notevolmente poiché la fitta vegetazione riduce le perdite per evaporazione e le foglie assorbono l'umidità dell'aria (Dempsey, 1975). Lo zero di vegetazione del ramiè è di 11-12°C e la coltura è sensibile a decorsi stagionali sia freddi, con temperature prossime agli 0°C letali per la coltura, sia particolarmente caldi, tali da indurre una fioritura continua a discapito dello sviluppo dei fusti e della resa in fibra. La coltura è molto sensibile al gelo: sono dannosi sia i geli invernali, che possono disturbare la ceppaia, che quelle primaverili che

danneggiano i giovani germogli; anche le gelate precoci in autunno possono arrecare danni al prodotto.

Il ramiè è una coltura perenne con un ciclo di crescita nell'areale Mediterraneo di circa 200 giorni: da febbraio-marzo a settembre-ottobre. La crescita della coltura diminuisce in autunno e si arresta completamente in inverno. Nonostante le temperature invernali siano inferiori rispetto a quelle presenti nelle zone di origine, la coltura sopravvive grazie all'apparato radicale protetto da un *mulch* di foglie morte. Con l'incremento delle temperature nel mese di marzo (superiori ai 15°C) la pianta riprende a vegetare con l'emissione di nuovi steli. Mediamente dopo due mesi la coltura arriva a coprire l'interfila (Angelini *et al.*, 2013).

Il ramiè si adatta facilmente ad ogni suolo ma predilige suoli profondi di medio impasto, ben drenati e con una buona dotazione in sostanza organica. Il pH del suolo deve oscillare tra 5,5 e 6,5 per garantire uno sviluppo ottimale della coltura (Bacci *et al.*, 2007). I suoli alluvionali sono particolarmente idonei perché presentano un'adeguata ritenzione idrica ed un buon drenaggio (Angelini e Tavarini, 2013).

La propagazione di ramiè avviene per seme, per talea o per rizoma, anche se queste ultime due possibilità vengono preferite per la realizzazione dei nuovi impianti. I vantaggi offerti dalla moltiplicazione agamica rispetto alla propagazione gamica sono la maggiore rapidità di crescita, la semplicità di realizzazione, l'elevato grado di attecchimento e l'uniformità genetica oltre che la possibilità di selezione di genotipi più produttivi. La propagazione per seme può essere effettuata in semenzaio con 1-2 g di seme/m². Per la riproduzione agamica, talee e rizomi possono essere prelevati da impianti di due o più anni da cui è possibile ottenere rizomi maturi in quantità economicamente conveniente. Da un impianto di due anni possono essere prelevate talee per impiantare circa 8 ettari mentre da un impianto di tre anni si possono prelevare talee per coprire una superficie di 50-60 ha (De Mastro, 1999). Per la realizzazione di un nuovo impianto i rizomi vengono selezionati in base alla vigoria e vengono divisi in porzioni di 10-15 cm. Le talee devono essere piantate rapidamente in campo o devono essere conservate in un luogo fresco. L'impianto vero e proprio viene eseguito da fine inverno ad inizio primavera, a mano o con l'aiuto di trapiantatrici meccaniche. Le densità di impianto variano dai sesti d'impianto tradizionali, più radi con 25.000-66.000 piante/ha (De Mastro, 1999), alle nuove forme di coltivazione ad alta densità che possono arrivare a 120.000 piante/ha. Le prove condotte sulle alte densità mostrano come questa nuova tecnica di coltivazione permetta di raggiungere rese superiori del 40% rispetto ad un impianto tradizionale (Zhang *et al.*, 2005). Nelle zone di origine il ramiè può essere coltivato anche consociato a specie arboree quali palme da cocco ed ananas. Al fine di garantire la

meccanizzazione delle operazioni di raccolta il sesto d'impianto deve prevedere strisce coltivate di 2-3 m di larghezza, alternate con strisce non coltivate di almeno 80 cm per permettere il passaggio delle ruote dei mezzi meccanici (Bassi, 2009). La coltura presenta, in generale, una buona capacità di controllo delle infestanti grazie all'elevato numero di steli prodotti per unità di superficie che vanno a competere efficacemente per le risorse (Bacci *et al.*, 2007). Il ricorso a sarchiature permette di controllare le infestanti nella fase tra la messa a dimora della coltura e la chiusura dell'interfila.

Essendo il ramiè una coltura perenne che rimane in campo per un lungo periodo (oltre 15 anni), la preparazione del suolo deve essere eseguita in maniera accurata. L'aratura o la ripuntatura devono essere eseguite in profondità, almeno 40 cm, al fine di interrare le concimazioni. Alla lavorazione primaria deve seguire una secondaria (erpicoltura) allo scopo di affinare il terreno (Dempsey, 1975). La concimazione organica in pre-impianto deve risultare abbondante, con un eventuale sovescio di leguminosa, dal momento che negli anni successivi non sarà possibile concimare il suolo in profondità ma solo in copertura. Con una produzione annua di circa 20 Mg/ha, il ramiè asporta 210 kg/ha di N, 10 kg/ha di P_2O_5 e 50 kg/ha di K_2O (De Mastro, 1999). La concimazione di fondo deve essere di 100-120 kg/ha di N, 30-40 kg/ha di P_2O_5 e 50-60 kg/ha di K_2O , con una distribuzione di 50 kg/ha di azoto dopo ogni raccolto (Angelini *et al.*, 2013). Tuttavia, eccessi di N, P e K causano un eccessivo sviluppo vegetativo, riducendo le rese ed aumentando in modo immotivato i costi di gestione del ramieto (Li-jun *et al.*, 2012). La concimazione influenza sia la resa in fibra che la qualità: elevate disponibilità di azoto e fosforo aumentano la crescita della coltura e la produzione mentre il potassio influenza maggiormente la finezza della fibra (Kim *et al.*, 1993; Li-jun *et al.*, 2012). La principale asportazione di azoto è costituita dalle foglie e dalla porzione apicale del fusto mentre gli steli asportano prevalentemente potassio, permettendo di ridurre la concimazione azotata qualora le foglie siano restituite al suolo (Tavarini *et al.*, 2009). Studi di lungo periodo condotti presso l'impianto sperimentale dell'Università di Pisa (Toscana, Italia) hanno dimostrato come il ramiè svolga un'azione positiva sulla sostanza organica presente nel suolo (SOM). L'incremento medio annuo della SOM nel ramieto è stato del 7%, con un relativo incremento di azoto e potassio assimilabile. L'apporto di sostanza organica è dato prevalentemente dalle foglie senescenti e dal turnover dell'apparato rizomatoso (Di Bene *et al.*, 2011).

L'irrigazione risulta necessaria al di fuori dell'areale d'origine della specie, quali ad esempio la Sicilia e l'Italia meridionale. Su impianti di ramiè in Sicilia vi è la necessità di ricorrere, nel periodo che intercorre tra il primo taglio (metà giugno) e l'ultimo (inizio ottobre), a tre o

quattro interventi irrigui mensili al fine di ottenere produzioni soddisfacenti. In risposta allo stress idrico il ramiè altera i suoi processi fisiologici portando ad una inibizione della crescita con relativa riduzione della produzione. La risposta allo stress idrico, però, varia in funzione all'intensità ed alla durata, garantendo una certa resistenza a stress moderati per periodi limitati (Huang *et al.*, 2013). De Mastro (1999) definisce, per il sud Italia, come ottimale un volume irriguo stagionale di 2000-2500 m³/ha con turni di 15 giorni a partire dalla metà di giugno. In Italia centrale e settentrionale gli interventi irrigui di soccorso possono essere limitati ai periodi estivi particolarmente siccitosi, specialmente nel periodo successivo al taglio per favorire la ricrescita (Bruno, 1938).

Nel suo areale di origine, il ramiè è suscettibile ad attacchi da parte di larve di *Cocytodes coerulea* Guen. che, alimentandosi di foglie, possono pregiudicare la produzione. Su colture di ramiè indiane sono stati riportati attacchi, anche se non allarmanti, da parte dei lepidotteri *Spilosoma obliqua*, *Spodoptera exigua* e *Syleptra derogata* le cui larve si nutrono delle foglie. *Cercospora brugiana* A.S.Muller et Chupp è il principale parassita fungino e gli attacchi risultano frequenti ed abbastanza dannosi nelle aree dove la coltura è diffusa (Chowdhury, 1957); più raramente si riscontrano danni da *Rosellinia necatrix* Prill.Berl. all'apparato radicale (De Mastro, 1999). Dalle prove condotte attualmente in Toscana non si riporta la presenza di particolari patogeni per questa coltura (Angelini com. pers.). Il ramiè presenta una certa tolleranza ai metalli pesanti (As, Cd, Pb, Zn), riuscendo a crescere su suoli contaminati (Yang *et al.*, 2010). La presenza di metalli pesanti riduce l'assimilazione dei nutrienti (N, P e K) comportando una minore taglia ed un ridotto diametro degli steli rispetto a piante cresciute in siti non contaminati. L'accumulo dei metalli pesanti avviene su tutta la pianta, specialmente nelle radici e nei rizomi. I bassi livelli di bioaccumulo dei metalli pesanti sono compensati dalla alta produzione di biomassa, rendendo la coltivazione del ramiè interessante per la *phytoremediation* di siti inquinati, garantendo comunque un prodotto commercialmente valido.

Attualmente sono disponibili un buon numero di varietà selezionate per i diversi ambienti di coltivazione, con la cultivar Huazhu 4 largamente diffusa in Cina. Prevalentemente sono disponibili varietà per gli areali asiatici e sud americani mentre non sono disponibili varietà specifiche per l'Italia (De Mastro, 1999). Varietà di ramiè modificate geneticamente non sono ancora disponibili in commercio ma tentativi di trasformazione mediante l'impiego di *Agrobacterium tumefaciens* sono state effettuate con successo, mettendo a punto un protocollo di laboratorio. La possibilità offerte dalla realizzazione di linee geneticamente modificate permetterebbe di incrementare le rese o la resistenza agli stress sia biotici che abiotici (Wang

et al., 2009). Particolare interesse viene posto per l'ottenimento di varietà Bt, già disponibili per altre colture da fibra come il cotone (Ma *et al.*, 2010).

2.5 Aspetti produttivi

Affinché il prodotto sia qualitativamente adatto all'utilizzo in ambito tessile è fondamentale la scelta dell'epoca di raccolta. Romagnoli (1944) identifica l'emissione delle infiorescenze femminili come epoca ottimale, contemporanea all'imbrunimento dell'epidermide alla base dello stelo. Ritardi della raccolta comportano una eccessiva lignificazione dello stelo con conseguente difficoltà nella fase di decorticazione. L'operazione di raccolta prevede il taglio degli steli, la defogliazione e la rimozione delle cime. Tradizionalmente, ed ancora adesso in alcune zone dell'Asia, le operazioni di raccolta sono effettuate manualmente: un operatore specializzato riesce a raccogliere 10 kg di ramiè al giorno (Liu *et al.*, 2013). Oggi sono disponibili sul mercato macchine combinate che eseguono le diverse operazioni. La raccogliatrice per il ramiè deve effettuare, a cantieri riuniti, l'operazione di taglio con una barra falciante anteriore dotata di convogliatore, l'operazione di decorticazione e l'operazione di imballatura (Cecchini *et al.*, 2009). La defogliazione è un'operazione che consente di ridurre l'ingombro e conseguentemente le spese di trasporto, oltre che migliorare la qualità della fibra decorticata. Questa operazione può essere effettuata sia manualmente che con l'ausilio di mezzi meccanici o chimici (Bacci *et al.*, 2007).

Il numero di raccolti annui variano in funzione della zona di coltivazione: passiamo dai 5 delle zone sub tropicali ai 2-3 dell'Italia centrale e meridionale. Per impianti di grandi dimensioni, dove la raccolta suddivisa in poche operazioni all'anno è economicamente svantaggiosa, è possibile suddividere l'impianto in parcelle ed effettuare una raccolta in continuo a partire dalla fine di maggio fino a fine ottobre. Con questa modalità le rese subiscono una riduzione del 10% circa mentre l'aspetto qualitativo resta pressoché invariato (Liu *et al.*, 2013). Nel nostro Paese la raccolta avviene dalla prima quindicina di giugno fino alla fine di ottobre, con tagli a intervalli di 60-70 giorni. A dare maggiore contributo alla produzione è soprattutto il primo raccolto, che presenta steli più alti e spessi rispetto a quelli ottenuti dal secondo raccolto. La resa in steli secchi è di 10-15 Mg/ha, indipendentemente dal numero di raccolti annui, dal momento che un maggior numero di tagli comporta una minore resa per operazione (Dempsey, 1975).

La resa varia in funzione dell'età dell'impianto, che può arrivare fino ai 10-15 anni con produzioni soddisfacenti. Con la maturazione del ramièto aumenta la produzione di fusti per

m² mentre non varia significativamente l'altezza ed il diametro dei medesimi (Angelini *et al.*, 2013). Al primo anno la produzione (25-50 Mg/ha di sostanza fresca) non ha valore per l'industria tessile ma può comunque trovare impiego come foraggio. Negli anni successivi le rese si aggirano sui 60-65 Mg/ha annui di biomassa verde con punte di 100 Mg/ha tra il terzo ed il quarto anno. Il principale fattore che influenza le differenze di rese tra le annate è l'andamento climatico (Angelini *et al.*, 2013). Da questi valori va però considerato uno scarto del 10% rappresentato dai fusti immaturi o di lunghezza non adeguata ed uno scarto del 40%, costituito da foglie e cime. Il 50% della sostanza fresca raccolta sono fusti verdi, di cui il 70% in peso secco è costituito dal cilindro corticale. La resa in fibra decorticata è del 6-8% (De Mastro, 1999).

Sono scarse le informazioni circa la durata economica massima del ramieto, specialmente nei climi temperati. Alcuni autori stimano la durata massima del ramieto a venti anni, teoria in parte confermata da prove di lungo periodo condotte dall'Università di Pisa (Angelini, 2009).

2.6 Anatomia degli steli e macerazione

A differenza di altre fibre tessili vegetali, quale il cotone, le fibre corticali non sono libere ma riunite in fasci che percorrono tutta la lunghezza dello stelo. Lo stelo di *Boehmeria nivea* L. Gaud. è costituito da uno strato xilematico interno denominato ramirulo, da uno strato corticale esterno e da un epidermide esterna. Le fibre si originano e sviluppano a partire dal meristema apicale, posto sulla cima dello stelo. Quando si formano, le cellule hanno una dimensione longitudinale di circa 20 µm ma alcuni autori riportano che arrivano ad allungarsi fino a 550 mm, mostrando un incremento in lunghezza pari a 27.000 volte (Aldaba, 1927). Il ramirulo costituisce la maggior parte dello stelo (68% circa) mentre il taglio rappresenta il 28% circa sul peso fresco. Lo stigliato di ramiè contiene un 19-30% di materiale non cellulosico, costituito da: pectine, cere, lignina ed emicellulose. Le pectine rappresentano la frazione maggiore, con il glucomannano come principale componente e con tracce di xilosio come impurità (Hongshu *et al.*, 2002). Queste sostanze si trovano in prevalenza depositate esternamente alla parete cellulare e cementificano le fibre in fasci, agganciandoli ai tessuti non fibrosi adiacenti. Oltre a queste sostanze, nel ramiè decorticato, sono presenti anche piccole quantità di cellule parenchimatiche, in particolare tessuto fellodermico. Affinché la fibra lunga sia adatta per l'impiego tessile queste sostanze devono essere allontanate, insieme alle fibre corte che trovano impiego nell'industria cartaria (Biswas e Basu, 1994).

Le fibre del ramiè sono unicellulari, con un diametro di circa 50 µm ed una lunghezza

notevole che può arrivare a 250 mm (Munawar *et al.*, 2007). Questi fasci di fibre sono riuniti tra loro dalla presenza della lamella mediana, costituita da pectine ed emicellulose. Le fibre sono disposte in raggruppamenti che formano un cerchio per tutta la circonferenza dello stelo, conferendo alla pianta sia la rigidità che la flessibilità. La dimensione delle cellule varia notevolmente in funzione della varietà, delle pratiche agronomiche, delle condizioni ambientali, del suolo e del metodo di separazione (Pandey, 2007a). In relazione alle altre fibre di origine vegetale, quelle di ramiè si presentano più lunghe, con un maggiore diametro e con il migliore rapporto lunghezza/diametro (Tabella 2.1) (Pandey e Anantha Krishnan, 1990).

Tab.2.1 Dimensioni e rapporto tra le dimensioni di alcune fibre vegetali

Name of the fibre	Length (mm)	Breadth ($\times 10^{-3}$ mm)	Length/breadth (average value)
Ramie	20–25	15–80	3500
Flax	26–65	10–35	1700
Jute (<i>C. capsularis</i>)	0.8–6.0	5–25	110
Jute (<i>C. olitorius</i>)	0.8–6.0	5–25	110
Mesta	2.0–11	13–34	140
Roselle	1.5–3.5	10–32	100
Sunn hemp	5.0–20.0	12–35	450
True hemp	5.0–50	10–40	900
Bhindi	1.0–4.5	8–22	145
Dhaincha	1.0–3.5	9–25	95
Sisal	0.5–6.0	5–40	150
Manila hemp	3.0–12.0	10–32	250
Coir	0.5–4.0	7–30	95
Aloe	0.5–50	5–35	125
Banana	0.9–4.0	12–33	100
Pineapple	3.0–9.0	4–8	450
Areca nut	0.4–2.0	6–17	75
Cotton	15.0–60	15–20	1300

La separazione delle fibre dalle altre componenti dello stelo avviene in due passaggi:

- Decorticazione, che consiste nella separazione del taglio dal cilindro corticale. Questo stigliato, trattato con acqua bollente e cenere per alcune ore, costituisce il prodotto commercializzato con il nome di China grass;
- Macerazione (o *degumming*), con cui vengono separate le fibre sclerenchimatiche.

Lo scopo principale dell'operazione di macerazione è l'allontanamento delle sostanze non cellulosiche che si accumulano durante l'accrescimento dello stelo, lasciando le fibre libere. La presenza di questi composti irrigidisce le fibre, interferendo con la lavorazione tessile. Una

volta rimossi tutti i componenti non cellulosici, le fibre divengono più resistenti, più elastiche e meno igroscopiche. Inoltre decresce la suscettibilità delle fibre agli attacchi fungini (Pandey, 2007a).

Le tecnologie di macerazione delle fibre corticali includono metodi chimici, microbiologici, enzimatici e sistemi innovativi come l'utilizzo di ultrasuoni (Wang *et al.*, 2004; Watzl, 2013).

2.6.1 Macerazione chimica

Le sostanze non cellulosiche possono essere allontanate per via chimica, mediante un trattamento con composti basici. I composti idrosolubili (emicellulose, pectine) vengono idrolizzate e si allontanano per primi mentre gli altri (lignina, cere) si decompongono più lentamente. Dal momento che le pectine rappresentano la frazione principale (oltre il 50%), il *degumming* deve essere ottimizzato per il loro allontanamento. La lignina può essere rimossa fino al 50% mediante un trattamento con basi forti mentre con l'impiego di alte pressioni si può arrivare ad una rimozione quasi totale (Pandey, 2007a). Dei vari metodi di macerazione chimica sviluppati alcuni sono protetti da brevetto mentre altri sono coperti da segreto industriale, fornendo poche indicazioni sul metodo di svolgimento. La base forte comunemente impiegata nel *degumming* chimico è l'idrossido di sodio (NaOH), usato in bassa concentrazione. Le fibre vengono immerse in un bagno di soluzione basica, portate ad ebollizione per alcune ore a pressione atmosferica o controllata, e successivamente risciacquate. Una delle macerazioni chimiche note è quella messa a punto da Bredemann per la canapa ma utilizzata in seguito per altre fibre corticali come lino ed ortica. Il metodo prevede l'utilizzo di NaOH in soluzione acquosa al 2% dove vengono fatte bollire le fibre per 2 ore a pressione atmosferica (Bredemann, 1942). Un metodo standard specifico per la macerazione del ramie è stato sviluppato dallo Jute Technological Research Laboratory su richiesta dell'Indian Council of Agricultural Research. In questo metodo viene impiegata una soluzione di NaOH all'1% con l'aggiunta di un agente bagnante anionico. Lo stigliato viene fatto bollire in questa soluzione per 2 ore a pressione atmosferica e successivamente lavato con una soluzione allo 0,3% di acido cloridrico. Nella soluzione basica può essere aggiunto come ausiliare lo 0,5% di solfato di sodio al fine di migliorare la tenacità della fibra diminuendo l'azione degradativa dell'ossigeno sulla cellulosa (Dasgupta *et al.*, 1976). L'impiego di alte pressioni aumenta l'efficienza dell'estrazione delle emicellulose, rendendo il processo più rapido. Anche la presenza di altri ausiliari, quali il pirofosfato di sodio, il solfito

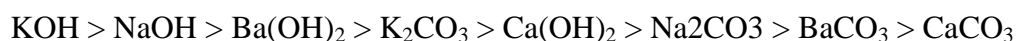
di sodio ed il metasilicato di sodio, permettono di ottimizzare l'estrazione della fibra anche se il costo rimane una limitazione al loro impiego.

Anche combinazioni differenti di basi possono dare risultati paragonabili a quelle ottenibili con l'idrossido di sodio. In uno studio sono state comparate macerazioni eseguite con carbonato di sodio, metasilicato di sodio e fosfato di sodio, in combinazioni variabili ed a differenti concentrazioni (Bhattacharya e Das, 2001). Il trattamento è stato eseguito in soluzione acquosa a 94-96°C per 2 ore. L'effetto sulla fibra è stato valutato in termini di perdita di peso, indice di bianchezza ed indice di colore rispetto ad un controllo eseguito senza l'ausilio di basi (Tabella 2.2).

Tab.2.2 Confronto tra differenti macerazioni chimiche

Base	Concentrazione (%)	Perdita di peso (%)	Indice di bianco	Indice colore
SMS	1	5,6	25,1	7,88
	3	5,5	24	7,13
	5	5,3	23,7	7,04
	7	5,8	25,3	7,22
	9	6,4	23,8	7,28
SC + SMS	2 + 1	6,2	31	8,82
	4 + 1	6,2	30,1	8,69
	6 + 1	6,1	26,8	8,44
TSP + SMS	2 + 1	5,9	29,6	6,88
	4 + 1	6,2	29,7	7,02
	6 + 1	6,3	32	8,48
controllo			16,6	4,58
SC = Carbonato di sodio; SMS = metasilicato di sodio; TSP = fosfato di sodio				

A determinare l'efficacia di una base nella rimozione delle emicellulose sono le proprietà dello ione metallico, in particolare la costante di dissociazione K_b (Bhattacharya e Shah, 2007). Una prova di confronto tra differenti basi mostra come la loro azione sia rispettivamente:



Le prove sono state eseguite a 90°C con un rapporto tra steli e soluzione di 50:1, il risultato è stato espresso come percentuale di gomme residue (Tabella 2.3) ed in base ad altri parametri qualitativi (Tabella 2.4).

Tab.2.3 Contenuto residuale di gomme (% su peso fresco) in macerazioni eseguite con differenti basi

	Costante di dissociazione K_b	Concentrazione (% p/v)	Tempo (h)	Contenuto residuo di gomme
NaOH	$2,30 \times 10^{-2}$	2	2	3,35
KOH	$2,22 \times 10^{-1}$	2	2	3,57
Ca(OH) ₂	$3,10 \times 10^{-5}$	6	8	5,34
Ba(OH) ₂	$5,96 \times 10^{-3}$	6	2	3,93
Na ₂ CO ₃	$4,05 \times 10^{-8}$	6	10	5,93
K ₂ CO ₃	$5,21 \times 10^{-6}$	6	6	5,59
CaCO ₃	$6,64 \times 10^{-13}$	6	12	5,97
BaCO ₃	$2,57 \times 10^{-12}$	6	12	5,68

Tab.2.4 Parametri qualitativi per fibre ottenute con macerazione chimica impiegando differenti basi rispetto ad un controllo (ramiè decorticato)

	NaOH	KOH	Ca(OH)₂	Ba(OH)₂	Na₂CO₃	K₂CO₃	CaCO₃	BaCO₃	Contr.
Costante di dissociazione K_b	$2,30 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-1}$	$3,10 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^{-8}$	$5,21 \times 10^{-6}$	$6,64 \times 10^{-13}$	$2,57 \times 10^{-12}$	-
Composti idrosolubili (% peso fresco)	0,19	0,23	0,21	0,14	0,22	0,24	0,25	0,21	5,29
Cere	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,05	0,01	0,4
Pectine	0,83	1,02	1,81	1,63	2,28	2,14	2,09	2,11	4,86
Emicellulose	2,09	2,1	3,21	1,94	3,12	2,96	3,42	3,13	15,93
Lignina	0,21	0,18	0,08	0,2	0,2	0,26	0,16	0,19	0,79
Cellulosa	96,65	96,43	94,66	96,07	94,07	94,41	94,03	94,32	72,73
Indice di bianco	66,52	64,04	71,8	61,15	95,12	62,64	60,37	62,31	38,3
Tensile strength (g/tex)	24,15	24,01	23,15	23,96	24,63	24,09	23,91	23,46	26,34

Nonostante il carbonato di sodio non presenti performance ottimali, il suo uso in combinazione con alcol polivinilico e trifosfato di sodio, garantisce un risultato soddisfacente con un impatto ambientale inferiore rispetto ai metodi tradizionali (Fan *et al.*, 2010).

Le emicellulose residue dai trattamenti di macerazione chimica possono arrivare al 2% sul peso secco, oltre questo grado di pulizia non è possibile scendere senza l'utilizzo di metodi drastici che causano danni alle fibre.

In uno studio condotto da Kundu (Kundu *et al.*, 1996) è stato valutato l'effetto della macerazione chimica su steli prelevati in periodi differenti, rispettivamente a 70 giorni (maturi) e 90 giorni (sovrasmaturi). Sono state provate differenti combinazioni per la

macerazione ed il risultato è stato espresso come percentuale di pectine rimosse (Tabella 2.5 e Tabella 2.6). Ogni macerazione è stata eseguita a 94-96°C per 2 ore con un rapporto tra il campione e la soluzione di 1:5. Dopo la macerazione le fibre sono state risciacquate con una soluzione al 2% di acido acetico e successivamente trattate con acqua ossigenata per 1 ora a 94°C.

Tab.2.5 Composizioni impiegate per la macerazione con rimozione delle gomme in percentuale su peso fresco

Trattamento di degumming	Composizione chimica	Gomme rimosse (%)
D-I	NaOH - 1,0	
	NaCl - 1,5	
	EDTA - 0,05	81
	NO ₂ SO ₃ - 0,5	
D-II	NaOH - 1,0	
	EDTA - 0,05	82
D-III	NaOH - 1,0	
	Na ₂ SO ₃ - 1,0	91

Tab.2.6 Efficacia delle macerazioni su fibre di differente età in rimozione percentuale delle gomme su peso fresco

Stadio di crescita	Trattamento di degumming	Contentuto in gomme (%)	Rimozione delle gomme (%)
maturo (70giorni)	D-I	5,2	80
	D-II	5	81
	D-III	2,7	90
sovramaturo (90 giorni)	D-I	5,6	81
	D-II	4,9	84
	D-III	2,5	92

La combinazione D-III risulta la più efficace per la rimozione delle pectine mentre il prelievo di campioni sovramaturi migliora le performance della macerazione chimica.

2.6.2 Macerazione microbiologica ed enzimatica

Il procedimento tradizionale di macerazione prevede l'immersione degli steli in acqua corrente (corsi d'acqua) o stagnante (vasche). Questo sistema veniva comunemente impiegato nel nostro Paese per la macerazione della canapa ed è diffuso ancora oggi in Asia (Cina, India ed altri Paesi) per la macerazione del ramiè. Ad operare la separazione delle fibre sono i

microrganismi presenti nell'acqua che, con i loro enzimi, degradano le emicellulose. L'agente primario della macerazione è l'enzima extracellulare Poligalatturonasi (PG), anche se altri enzimi concorrono all'azione. In passato si credeva che l'effetto macerante fosse dovuto interamente all'azione dell'acqua, notizia smentita dal lavoro di microbiologi come il Prof. G. Rossi ed il Prof. D. Carbone dell'Università di Bologna che isolarono i microrganismi responsabili della degradazione delle pectine, quali ad esempio il batterio aerobio *Bacillus comesii* e l'anaerobio *Bacillus felsineus* (*Clostridium felsineum*). La scoperta di questo fatto diede un nuovo impulso alla messa a punto del processo di macerazione in vasca, portando allo sviluppo di tecniche come l'aggiunta di azoto, sotto forma di urea, al fine di incrementare l'attività microbica (Capasso, 2001).

Per il lino e la canapa, fibre corticali come il ramiè, sono state descritte le successioni microbiche che si alternano durante la macerazione in vasca: tra le 10 e le 40 ore dall'inizio del processo predominano i *Bacillus* spp.. Successivamente, con l'abbassarsi della concentrazione di ossigeno, prendono il sopravvento i *Clostridium* spp. considerati gli agenti principali della macerazione microbiologica (Tamburini *et al.*, 2003). La macerazione microbiologica richiede un tempo di 70-100 ore (Kozlowsky *et al.*, 2006). Durante il processo di macerazione sono stati isolati ed identificati i principali microrganismi coinvolti mediante caratterizzazione filogenetica. Sono state isolate 225 diverse colonie di batteri anaerobi sporigeni mesofili. Di questi 104 hanno presentato attività pectinolitica e dalla caratterizzazione su base del rRNA 16S sono risultati appartenere alle specie: *Clostridium felsineum*, *C. saccharobutylicum*, *C. aurantibutyricum* e *C. acetobutylicum*. Dei batteri aerobi che presentavano attività pectinolitica sono stati identificati ceppi di *Bacillus subtilis* ssp. *Spizizenii* e *Paenibacillus amylolyticus*.

Vista la capacità di questi microrganismi di secernere enzimi che degradano le emicellulose, molti studi sono stati finalizzati alla messa a punto di un inoculo per ottimizzare la macerazione microbiologica. Negli ultimi anni in Cina sono stati valutati diversi ceppi microbici, di cui alcuni riportati in Tabella 2.7 con le condizioni operative e l'ente che ha effettuato la prova sperimentale (Chen *et al.*, 2007).

Tab.2.7 Ceppi microbici impiegati sul ramiè in via sperimentale in Cina

Code	Microbial	Property	Retting fiber	Technological conditions	Developer
GT-17	<i>Bacillus subtilis</i>	Aerobic	Ramie		Huazhong Agriculture University
T85-260	<i>Erwinia carotovora</i>	Aerobic	Ramie	35–37 °C, soak 6–7 h, wetting 5–6 h	Institute of Bast Fiber Crops, Chinese Academy of Agricultural Sciences
T66	<i>B. subtilis</i>	Aerobic	Ramie	42 °C, 6 h then 55 °C, 1–1.5 h, aeration, liquor ratio: less than 15:1	Institute of Bast Fiber Crops, Chinese Academy of Agricultural Sciences
T55	<i>B. subtilis</i>	Aerobic	Ramie	42 °C, 6 h, aeration	Institute of Bast Fiber Crops, Chinese Academy of Agricultural Sciences

L'efficacia di alcuni ceppi di *Clostridium felsineum* è stata valutata a differenti condizioni operative. Le prove sono state effettuate su canapa dove *C. felsineum* fornisce i migliori risultati in acqua stagnante ad una temperatura di 28°C (Di Candilo *et al.*, 2000).

In uno studio, i microrganismi presenti sul ramiè sono stati isolati ed identificati (quando possibile): dalla rizosfera sono stati isolati *Aspergillus* sp. e *Curvularia* sp., da fusti di ramiè macerato sono stati isolati *Bacillus subtilis* e due ceppi BCJF e BCJO non identificati. Tutti i microrganismi sono risultati essere alcalofili. Tutti i ceppi isolati sono stati valutati per la macerazione del ramiè in prove di confronto ed è risultato che la rimozione delle gomme varia in base alla specie impiegata, al tempo di durata del trattamento (Tabella 2.8), al pH della soluzione (Tabella 2.9) ed alla temperatura (Tabella 2.10).

Tab.2.8 Perdita di peso (in Kg) del materiale fresco a differenti giorni di trattamento con microrganismi

Microrganismo isolato	Giorni di trattamento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Bacillus subtilis</i>	5,91 ±0,20	5,79 ±0,01	5,59 ±0,07	5,46 ±0,06	5,22 ±0,06	5,11 ±0,03	4,67 ±0,11	4,16 ±0,03
BCJF	5,82 ±0,09	5,61 ±0,04	5,53 ±0,03	5,39 ±0,07	5,15 ±0,04	5,01 ±0,05	4,59 ±0,04	4,09 ±0,06
BCJO	5,88 ±0,06	5,68 ±0,03	5,48 ±0,08	5,35 ±0,05	5,12 ±0,02	4,96 ±0,04	4,56 ±0,03	3,99 ±0,27
<i>Aspergillus</i> sp.	5,98 ±0,03	5,78 ±0,08	5,56 ±0,04	5,30 ±0,02	5,13 ±0,05	4,72 ±0,11	4,58 ±0,06	3,98 ±0,07
<i>Curvularia</i> sp.	6,01 ±0,06	5,85 ±0,09	5,69 ±0,07	5,26 ±0,05	5,12 ±0,06	4,70 ±0,13	4,57 ±0,06	4,20 ±0,01
Coltura mista	5,78 ±0,06	5,60 ±0,06	5,55 ±0,03	5,16 ±0,07	5,07 ±0,01	4,63 ±0,12	4,26 ±0,09	3,91 ±0,02

Tab.2.9 Effetto del pH sull'azione di differenti ceppi espresso come rimozione percentuale di gomme (su peso fresco) rispetto ad un controllo (ramiè decorticato trattato senza inoculo batterico)

Microrganismo isolato	% di gomme rimosse				
	pH 5,5	pH 6,5	pH 7,5	pH 8,5	pH 9
<i>Bacillus subtilis</i>	36,94	47,32	50,65	42,2	35,32
BCJF	38,31	48,18	50,3	41,18	37,28
BCJO	35,93	47,28	52,23	41,48	36,65
<i>Aspergillus</i> sp.	37,01	47,4	50,62	41,5	35,52
<i>Curvularia</i> sp.	38,87	48,08	50,2	42,8	63,08
Coltura mista	39,94	50,24	52,36	51,64	38,2
Controllo	1,62	1,72	1,8	1,75	1,7

Tab.2.10 Effetto della temperatura sull'azione di differenti ceppi espresso come rimozione percentuale di gomme (su peso fresco) rispetto ad un controllo (ramiè decorticato trattato senza inoculo batterico)

Microrganismo isolato	% di gomme rimosse				
	Temp. Ambiente (33°C)	25°C	30°C	35°C	40°C
<i>Bacillus subtilis</i>	50,62	48,43	49,66	50,12	50,4
BCJF	50,32	48,82	49,24	50,3	50,33
BCJO	53,5	48,52	49,12	50,25	50,3
<i>Aspergillus sp.</i>	50,64	50,42	50,56	49,62	49,94
<i>Curvularia sp.</i>	50,23	49,45	50,12	48,74	48,25
Coltura mista	52,24	51,48	53,86	53,02	52,21
Controllo	1,98	1,82	1,92	1,95	1,98

È stato osservato come il pH di 7,5 ed una temperatura di 35°C siano le condizioni ottimali per la crescita dei microrganismi. Il miglior effetto si ha nei primi 4 giorni mentre oltre i 7 giorni si osservano danni alle fibre (Saikia *et al.*, 2009).

Tra gli altri microrganismi alcalofili impiegati con successo nella macerazione del ramiè troviamo: Actinomiceti dotati di attività pectinolitica (Brühlmann *et al.*, 1994), *Bacillus sp.* MG-cp-2 (Kapoor *et al.*, 2001), *Bacillus pumilus* DKS1 (Basu *et al.*, 2009), *Bacillus sp.* NT-39, *Bacillus sp.* NT-53 e *Bacillus sp.* NT-76 (Zheng e Zhang, 2001).

Per risolvere il problema dell'aggressività dei microrganismi e per prevenire danni alle fibre causati dalla loro attività sono stati sperimentati diversi trattamenti di macerazione che impiegano esclusivamente gli enzimi. Sono stati testati enzimi appartenenti alle classi: ossidoreduttasi, idrolasi e liasi. Tra i differenti prodotti enzimatici disponibili in commercio il più diffuso è il Viskozyne L della Novozyme, un complesso multi enzimatico ricco in pectinasi ottenute da ceppi di *Aspergillus* (Kozlowsky *et al.*, 2006).

Altri enzimi, provenienti da colture cellulari, sono stati testati per la macerazione del ramiè (Zheng e Zhang, 2001; Sharma e Satyanarayana, 2006; Bruhlmann *et al.*, 2000). Le macerazioni enzimatiche vengono generalmente effettuate in vasche mantenute alla temperatura di 30-35°C ad un pH neutro o sub basico. Il tempo di macerazione è di pochi giorni, rendendo il processo molto competitivo rispetto alla macerazione microbica che richiede tempi più lunghi.

L'aggiunta di ione Ca^{2+} agli enzimi impiegati nella macerazione permette di incrementarne l'attività (Zhang *et al.*, 2013), come dimostra uno studio condotto con un mix enzimatico di enzimi pectinasi, emicellulasi e laccasi (Tabella 2.11).

Tab.2.11 Effetto di Ca^{2+} su mix enzimatici, espresso in funzione di parametri qualitativi (finezza, tenacità, allungamento percentuale, residuo percentuale di gomme, indice di bianco)

Processo	Finezza (dtex)	Tenacità (cN/dtex)	Allungamento percentuale (%)	Gomme residue (%)	Indice di bianco
con enzimi	$5,36 \pm 0,48$	$3,57 \pm 0,21$	$3,17 \pm 0,51$	$2,87 \pm 0,16$	$59,2 \pm 4,7$
con enzimi attivati con Ca^{2+}	$5,12 \pm 0,49$	$3,87 \pm 0,23$	$3,92 \pm 0,46$	$2,35 \pm 0,17$	$61,9 \pm 5,2$

Per l'impiego di enzimi nella macerazione del ramìe uno dei problemi principali è il reperimento di una fonte a basso costo, garantendo allo stesso tempo un basso impatto ambientale nella sua produzione. Utilizzare gli scarti dell'industria alimentare come substrato di crescita per i microrganismi produttori di questi enzimi sembra essere una valida soluzione, come avviene nella produzione di enzimi Poligalatturonasi da parte di *Aspergillus fumigatis* ceppo 4 coltivato su polpa di arancia (Baracat-Pereira *et al.*, 1993).

Nonostante vi sia stata molta attenzione da parte della ricerca negli ultimi anni, non è stato ancora messo a punto un protocollo di macerazione microbico o enzimatico per il ramìe su scala commerciale (Pandey, 2007a).

2.6.3 Macerazione con metodi alternativi

Un metodo di macerazione più complesso rispetto a quelle proposte precedentemente prevede l'impiego combinato di metodi chimici e microbiologici, fornendo risultati superiori alla macerazione eseguita con una sola metodologia. Questo approccio combinato garantisce allo stesso tempo un maggiore rispetto dell'ambiente. L'impiego di microrganismi potrebbe garantire una parziale rimozione delle emicellulose, separando in maniera grossolana le fibre. A seguito il trattamento chimico, eseguito con basi forti altamente diluite, garantirebbe una buona qualità del prodotto finito. Questa tecnica, nonostante semplice ed economica, non è riuscita ad affermarsi a causa dei lunghi tempi operativi che richiede (Pandey, 2007a).

In supporto ai metodi chimici e microbiologici sono disponibili metodi fisici per la separazione delle fibre. Nonostante non risultano sperimentati sul ramìe, hanno dato risultati soddisfacenti su altre tipologie di fibre corticali come lino e canapa. Sono riportati in letteratura trattamenti con ultrasuoni, osmosi (Wanda *et al.*, 2012) e *steam-explosion* (Garcia-Jaldon *et al.*, 1998).

Un approccio innovativo al problema della macerazione arriva dall'ingegneria genetica con la realizzazione di genotipi a ridotto contenuto in emicellulose. Questo obiettivo può essere raggiunto mediante modificazione dei geni coinvolti nella loro biosintesi. Al momento è stato

identificato ed isolato il gene GalAT (α -1,4-galacturonosyltransferase), un gene chiave nella via biosintetica dell'emicellulosa che apre la strada per la realizzazione di nuove varietà (Satya *et al.*, 2010).

Una volta pulita dai composti non cellulosici, la fibra subisce un primo lavaggio seguito da un trattamento di candeggio ed uno di ammorbidimento. Segue il processo di pettinatura che ha lo scopo di separare le fibre corte da quelle lunghe, da destinare a processi produttivi differenti. La pettinatura, eseguita meccanicamente o a mano, viene effettuata utilizzando pettini a denti sempre più sottili. Solo le fibre lunghe andranno alla filiera tessile, le altre saranno destinate all'industria cartaria o alla produzione di materiali compositi. La filatura avviene generalmente mediante l'impiego di macchine da lino (Bacci *et al.*, 2007).

2.7 Caratterizzazione chimica e fisico-meccanica delle fibre

2.7.1 Caratterizzazione chimica

Le fibre vegetali sono costituite prevalentemente da cellulosa (83-96%), emicellulose e lignina, con piccole tracce di cere e minerali. Il rapporto tra questi componenti nelle fibre di ramiè è variabile da fibra a fibra, su influenza di vari fattori quali la varietà, l'andamento climatico e il tipo di macerazione. (Pandey *et al.*, 1989). La composizione chimica delle fibre che si trova riportata in letteratura non fa distinzione tra fibre grezze e fibre macerate, facendo presupporre che tali dati si riferiscano a campioni non macerati quando non indicato diversamente (Pandey, 2007a). I principali costituenti delle fibre di ramiè sono:

CELLULOSA - È il principale costituente delle fibre e può arrivare a rappresentare il 96% del peso secco. La cellulosa è un polimero lineare costituito da unità di glucosio ripetute (Figura 2.3). Il legame β (1-4) presente tra i monomeri rende la cellulosa altamente resistente all'idrolisi.

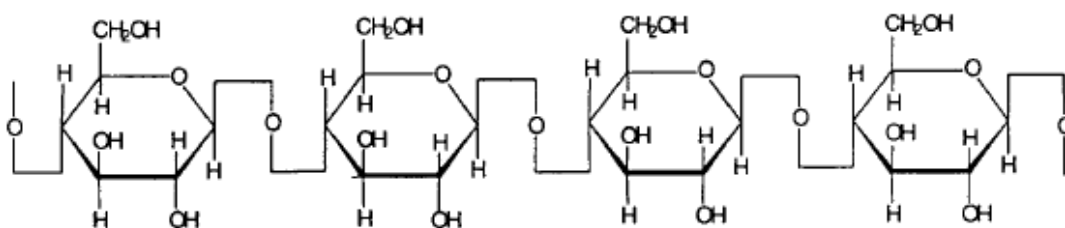


Fig.2.3 Struttura della cellulosa

Il suo scopo è fornire resistenza alla pianta e grazie ai numerosi legami ad idrogeno che si formano tra le catene, le fibre di cellulosa hanno un'elevata resistenza alla trazione in direzione longitudinale. La cellulosa può presentarsi in forma cristallina o amorfa e nelle fibre di ramie è presente in forma cristallina per il 98% circa.

EMICELLULOSE - Il ruolo delle emicellulose è quello di fare da collegamento tra le fibrille di cellulosa e la lignina. A differenza della cellulosa, le emicellulose hanno una struttura eterogenea e ramificata, costituita da differenti zuccheri pentosi ed esosi (Figura 2.4).

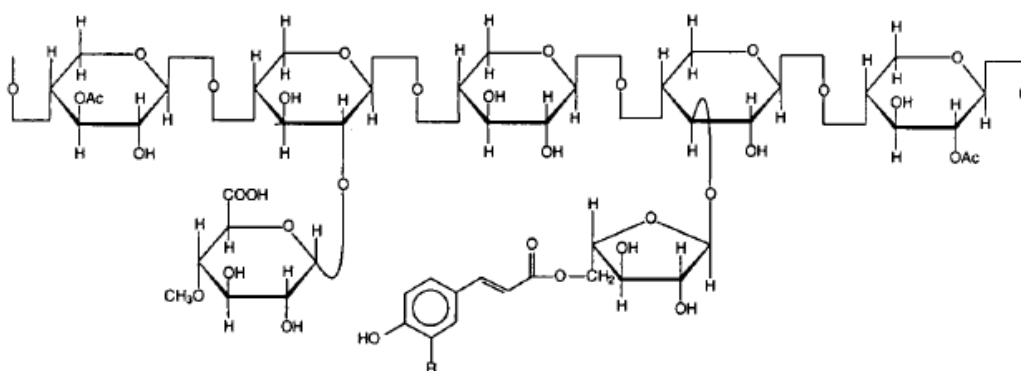


Fig.2.4 Esempio di emicellulosa.

Grazie alla sua struttura amorfa, i gruppi ossidrilici sono maggiormente accessibili all'acqua rispetto a quelli della cellulosa, dando così il maggiore contributo in termini di igroscopicità. Per l'impiego tessile le emicellulose devono essere ridotte ad almeno il 6% (sul peso secco) in modo da poter liberare le singole fibre.

Le pectine sono un gruppo di composti chimici connessi alle emicellulose in quanto formati da unità ripetute di acido poligalatturonico. Si ritrovano in piccole quantità nella lamella mediana e nei tessuti giovani, ma vanno a diminuire con la crescita della coltura.

LIGNINA - La lignina è una macromolecola che fornisce resistenza alle strutture vegetali facendo da collegamento tra le fibrille di cellulosa e le emicellulose. Si tratta di un'insieme tridimensionale di acidi cinnamici uniti tra loro da legami carbonio-carbonio in maniera casuale (Figura 2.5).

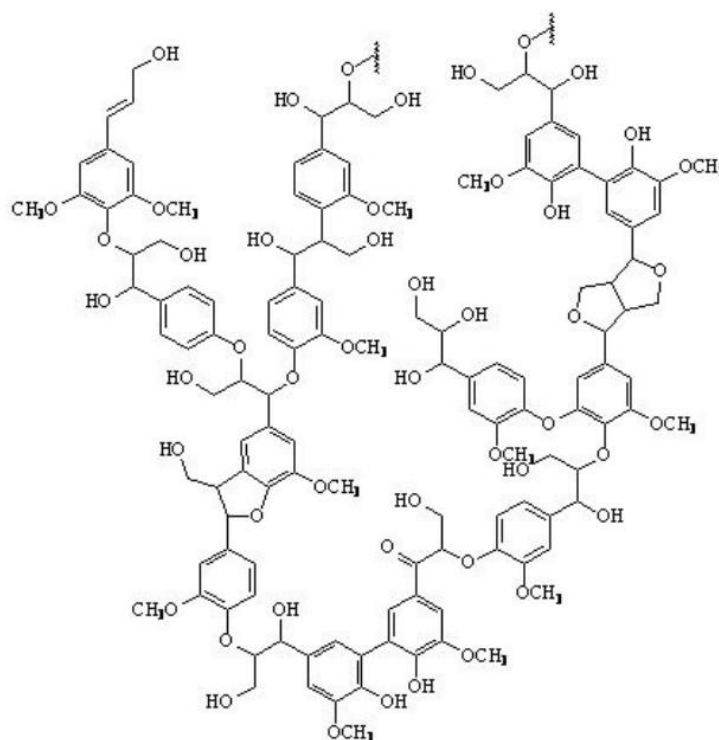


Fig.2.5 Esempio di composizione chimica della lignina.

La sua natura aromatica, unito all'alto peso molecolare, la rendono difficilmente solubile. A dare l'aspetto scuro alla lignina sono i doppi legami presenti nella struttura. La sua presenza nelle fibre di ramiè (0,5-1%) è inferiore rispetto alle altre fibre vegetali (2-29%).

CERE - La maggior parte delle piante sono coperte da cere al fine di limitare le perdite di acqua. I componenti principali delle cere sono alcoli, esteri e acidi grassi. La loro presenza varia molto in funzione della varietà e dei parametri ambientali, anche se difficilmente permangono dopo il processo di macerazione.

CENERI E MINERALI - Le fibre presentano un contenuto variabile in minerali, i più rappresentati sono: calcio, potassio, fosforo, sodio e magnesio. I principali fattori che incidono sulla loro presenza sono il tipo di suolo e la fertilizzazione. Un basso contenuto in ceneri corrisponde a fibre di alta qualità; nel ramiè sono presenti dall'1 al 3,5% (Pandey, 2007a).

Il rapporto tra i componenti delle fibre può variare leggermente tra le differenti varietà di ramiè (Tabella 2.12) (Minchun, 1989).

Tab. 2.12 Composizione chimica (su peso fresco) di alcune varietà di ramiè

Varietà	Lipidi (%)	Composti idrosolubili (%)	Pectine (%)	Emicellulose (%)	Lignina (%)	Cellulosa (%)	Ceneri (%)
Huangkezao	0,63	6,95	4,52	13,14	1,58	73	3,52
Xiangzhu ramie no.1	0,22	6,74	4,18	13,44	1,43	74	3,39
Luzhuqing	0,38	6,46	4,29	12,45	1,31	75	3,37
Media di dieci varietà	0,54	7,35	4,04	13,29	1,19	74	3,52

Anche se minima, si può osservare una variabilità all'interno della stessa specie. Un'analisi sistematica sulla composizione del ramiè è stata condotta in Cina da Naitong e Chenshun (1989), su diverse porzioni di pianta raccolte in tre annate (Tabella 2.13).

Tab. 2.13 Composizione chimica degli steli nelle diverse porzioni dello stelo (apicale, media e basale) espressa in % sul peso secco

Year Position-item	1980				1981				1982			
	Top.	Middle.	Root.	Average	Top.	Middle.	Root.	Average	Top.	Middle.	Root.	Average
Fat and wax	0.74	0.52	0.72	0.66	0.95	0.65	0.11	0.57	0.56	0.10	0.37	0.34
Aqueous extract	10.40	8.81	8.62	9.28	8.75	7.61	8.97	8.44	8.48	7.94	8.33	8.25
Pectin	3.51	3.50	4.09	3.67	4.24	4.34	5.23	4.60	4.31	4.21	5.48	4.67
Hemicellulose	16.64	15.49	16.86	16.33	14.70	13.55	14.33	14.19	15.41	15.08	15.57	15.35
Total	31.29	28.32	30.29		28.64	26.15	28.64		28.76	27.13	29.75	
Cellulose→	68.7	71.7	69.7	70	71.4	73.80	71.40	72.2	71.2	72.9	70.20	71.4

Una maggiore variabilità può essere riscontrata mettendo a confronto differenti studi. Un confronto è riportato in Tabella 2.14.

Tab. 2.14 Risultati di analisi della composizione chimica di fibre di ramiè provenienti da differenti fonti

Fonte	Rit. idrica (%)	Composti idrosolubili	Ceneri	Cere	Lignina	Gomme	Pectine	Emicellulose	Olocellulose	Cellulosa
(1) Wong <i>et al.</i> , 1997	10	5,5	-	0,3	0,6	-	1,9	13,1	-	68,6
(2) Thakur <i>et al.</i> , 1999	4,86	-	1,34	0,3	0,41	23,97	1,84	-	85,6	72,15
Media di 3 varietà										
(3) Minchun <i>et al.</i> , 1989	-	7,35	3,52	0,54	1,19	-	4,04	13,29	-	74
Media di 10 varietà										
(4) Roy <i>et al.</i> , 1998	-	-	-	-	1,6	27,9	17,2	-	-	71,76
(5) Pandey <i>et al.</i> , 1990	-	-	1,1	0,3	0,5	27	-	-	96	86,9
(6) Mitra <i>et al.</i> , 1999	-	-	1,1	-	0,5	-	-	10	-	87
(7) ICAR, 1999	10,48	5,9	1,44	0,4	7,78	-	-	5,2	86,3	85,82
(8) Cexuan <i>et al.</i> , 1989	-	-	-	-	0,96	-	-	12,3	-	74
(9) Cexuan <i>et al.</i> , 1990	-	-	-	-	0,99	-	-	11,7	-	73,7

Le pubblicazioni indicate con i numeri 1 e 4 differiscono notevolmente sul contenuto di pectine nonostante siano state eseguite su piante appartenenti alla medesima varietà (ramiè R-1411). L'umidità riportata nella pubblicazione 2 è notevolmente inferiore rispetto alle altre (pubblicazioni 1 e 7). Anche le ceneri riportate dalla pubblicazione 3 sono molto superiori rispetto alle altre. Queste differenze possono derivare oltre che dai fattori citati precedentemente anche dal metodo sperimentale adottato (Pandey, 2007a). Come metodo per la determinazione della cellulosa e degli altri componenti presenti nella fibra viene comunemente impiegato il metodo TAPPI, ma anche il metodo Van Soest o altre metodologie (Shu, 1989).

Il processo di macerazione modifica notevolmente la composizione chimica della fibra, causando l'allontanamento delle emicellulose, delle cere e della lignina (Thakur *et al.*, 1999). Da un confronto eseguito su tre diverse varietà prima e dopo la macerazione chimica emergono i risultati riportati in Tabella 2.15.

Tab. 2.15 Effetto della macerazione sulla composizione chimica del ramiè

Chemical constituents (%)	Raw ramie				Degummed ramie			
	V 1	V 2	V 3	Average value	V 1	V 2	V 3	Average value
Moisture	4.85	4.87	4.85	4.86	6.97	6.30	6.59	6.62
Ash	1.23	1.38	1.41	1.34	0.52	0.52	0.67	0.57
Fat and wax	0.28	0.32	0.31	0.30	—	—	—	—
Lignin	0.23	0.49	0.51	0.41	—	—	—	—
Gum	22.93	23.23	25.75	23.97	2.04	2.69	2.93	2.59
Pectin	1.72	1.94	1.97	1.84	0.51	0.68	0.70	0.63
Holo cellulose	87.29	84.60	84.97	85.62	97.50	96.72	94.81	96.34
Cellulose	73.76	71.55	71.15	72.15	93.35	90.97	91.52	91.95
α -cellulose	95.00	94.97	94.97	94.98	—	—	—	—
Degumming loss	—	—	—	—	23.86	26.64	28.20	26.23
Yield	—	—	—	—	76.14	73.36	76.80	75.43
Gum removal	—	—	—	—	91.10	88.42	88.16	83.23
Pectin removal	—	—	—	—	70.34	64.95	64.47	66.59

Con il processo di macerazione chimica lignina e cere vanno a scomparire, le emicellulose si riducono sensibilmente e la cellulosa aumenta in proporzione rispetto agli altri componenti.

2.7.2 Caratterizzazione fisico-meccanica

Uno dei principali parametri qualitativi di una fibra è la sua capacità di ritenzione idrica (MR, Moisture Regain). Questo valore ha una notevole importanza per determinare il peso effettivo durante le transizioni commerciali delle fibre. Il ramiè presenta un MR pari a circa il 10% del suo peso secco (Tabella 2.16), valore approssimativamente uguale a quello del lino (Pandey, 2007b). Altro importante parametro delle fibre è la loro densità, sia reale che apparente. Il ramiè presenta il valore più alto di densità, sia reale che apparente, tra tutte le fibre vegetali (Tabella 2.16).

Tab. 2.16 Capacità di ritenzione idrica e densità di alcune fibre vegetali

Fibra	Ritenzione idrica (%)	Densità (g/cc)	
		Reale	Apparente
Ramiè	10,48	1,56	1,44
Lino	9,94	1,55	1,44
Juta	11,14	1,45	1,23
Canapa	12	1,54	1,35

La fibra di ramiè è notoriamente inserita tra le fibre vegetali più resistenti, sia come filamento allo stato grezzo (tecnico) che come fibra mercerizzata (Levita *et al.*, 2009). Lo sforzo massimo (carico di rottura) a cui può essere sottoposta una fibra di ramiè è otto volte superiore ad una fibra di cotone. Un confronto della resistenza alla trazione tra differenti fibre è riportato in Figura 2.6.

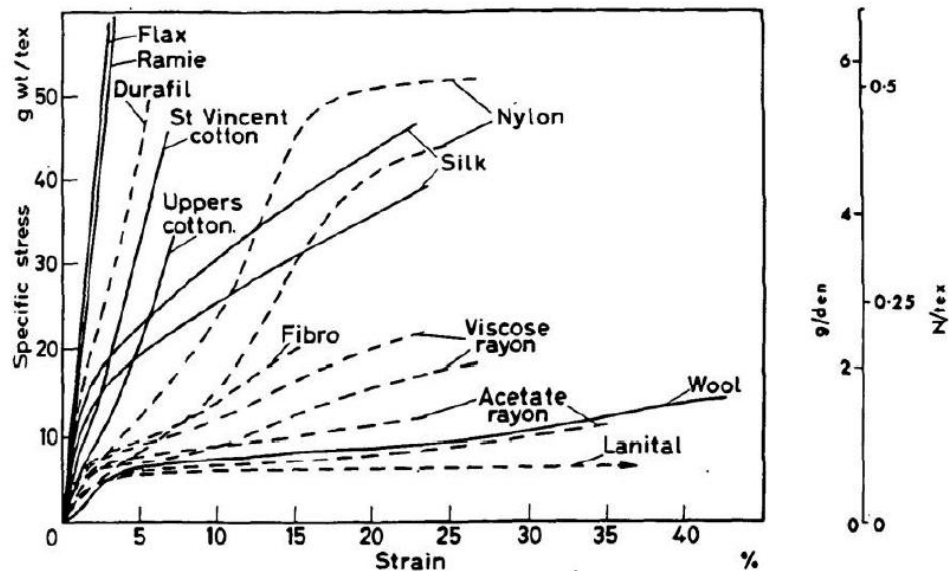


Fig.2.6 Confronto della resistenza a trazione di differenti fibre

Il ramiè spesso viene utilizzato nei tessuti in mescola ad altre fibre, al fine di aumentarne le prestazioni sia tecniche che di comfort (Wong *et al.*, 1997). La resistenza alla trazione varia in funzione della maturazione dello stelo: steli maturi presentano valori maggiori rispetto a steli sovra maturi (Kundu *et al.*, 1996). Altri fattori che influenzano la tenacità sono il tipo di macerazione e di candeggio (Pandey, 2007b). La resistenza alla trazione diminuisce all'aumentare della lunghezza della fibra, in relazione all'aumento della probabilità di trovare difetti. Studi di confronto su differenti varietà di ramiè mostrano come la fibra grezza sia maggiormente tenace e resistente rispetto alla fibra macerata (Tabella 2.17) (Thakur *et al.*, 1999).

Tab. 2.17 Confronto tra fibra decorticata e degommata di differenti varietà per carico a rottura e tenacità (il Tex indica la densità lineare delle fibre, detto anche titolo)

	varietà	Carico di rottura (kg)	Tenacità (g/tex)
Fibra decorticata	V1	82,0	34,16
	V2	74,0	31,2
	V3	73,0	30,42
Fibra degommata	V1	75,0	31,25
	V2	71,6	29,85
	V3	71,6	29,84

Rispetto alle altre fibre vegetali, il ramìe ha un ridotto modulo elastico (o modulo di Young), che può oscillare tra 3 e 5 GPa (Pandey, 2007b) anche se altri autori riportano valori molto superiori (Mwaikambo, 2006).

L'allungamento a rottura è la capacità della fibra di allungarsi se sottoposta a trazione, espressa come percentuale della sua lunghezza. Wong *et al.* (1997) riportano un allungamento del 3,50-4,50% per le fibre di ramìe.

Il contenuto in gomme influenza notevolmente la tenacità e l'allungamento a rottura delle fibre di ramìe (Tabella 2.18).

Tab. 2.18 Tendenza di tenacità ed allungamento a rottura di fibre secche in relazione alla percentuale di gomme espressa su peso secco

Proprietà	Varietà V1			Varietà V2			Varietà V3		
	Contenuto in gomme (%)			Contenuto in gomme (%)			Contenuto in gomme (%)		
	22,72	5,47	4,25	22,65	4,5	3,61	22,1	2,33	1,83
Tenacità (g/tex)	23,1	33,25	28,66	29,41	33,24	31,35	27,6	34,3	28,86
Allungamento a rottura (%)	2,2	2,46	2,38	2,3	2,72	2,56	2,05	2,19	2,33

Al diminuire della percentuale di gomme la tenacità tende ad aumentare per poi calare sotto alla soglia del 4% circa. Anche l'allungamento a rottura ha in linea di massima un'andamento simile. Questo è dovuto al fatto che il trattamento di rimozione delle gomme incide anche sulle caratteristiche tecniche della fibra stessa (Dey e Bhattacharya, 2002).

Un riepilogo completo delle proprietà morfologiche, chimiche e fisico-meccaniche delle fibre di ramìe, in relazione ad altre fibre vegetali, è riportata nell'Appendice A.

2.8 Impiego dei sottoprodotti

Con i cambiamenti introdotti dalle recenti direttive UE in tema di agricoltura, sostenibilità ed energia, le colture da fibra trovano un nuovo interesse da parte dell'industria. Affinché la produzione delle colture da fibra nei paesi sviluppati rimanga economicamente vantaggiosa è necessario valorizzare tutta la loro produzione. Serve quindi una valutazione della dicotomia tra l'alto valore aggiunto per una piccola parte della produzione e la elevata capacità produttiva di materiale a basso valore (Figura 2.7) (Kessler *et al.*, 1999).

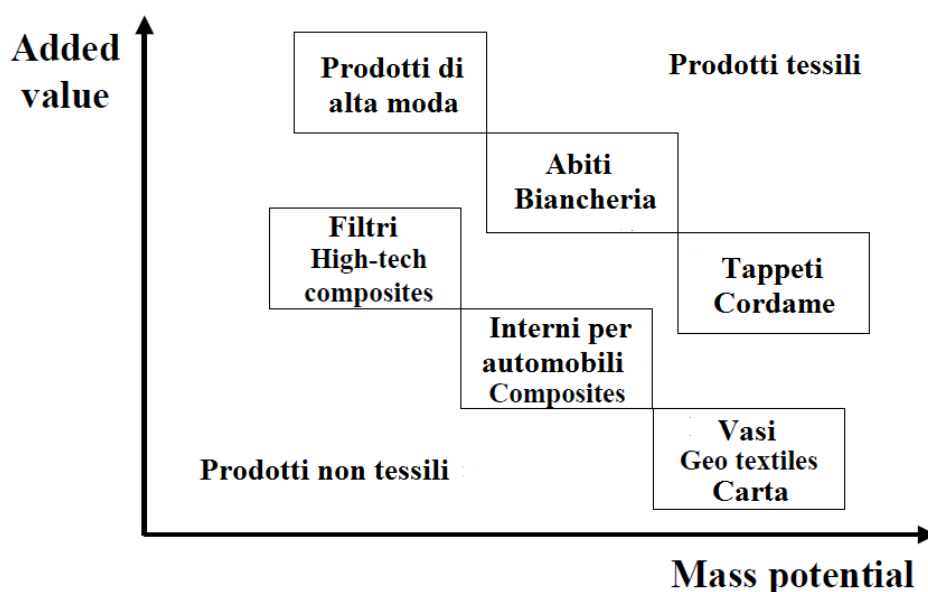


Fig.2.7 Posizionamento dei coprodotti

Negli ultimi anni si è assistito alla nascita di nuove filiere, create con il fine di valorizzare non solo la fibra tessile, ma anche tutti i sottoprodotti che queste colture offrono. Le piante, specialmente quelle appartenenti alla categoria non-food, non sono più viste come destinate ad un'unica attitudine ma come bioraffinerie, in grado di fornire molteplici prodotti da destinare a più filiere (Mannelli, 2013).

Le fibre di ramiè adatte all'indirizzo tessile rappresentano solo una piccola parte della produzione in biomassa della coltura, lasciando ampie prospettive per l'impiego dei restanti coprodotti (Figura 2.8).

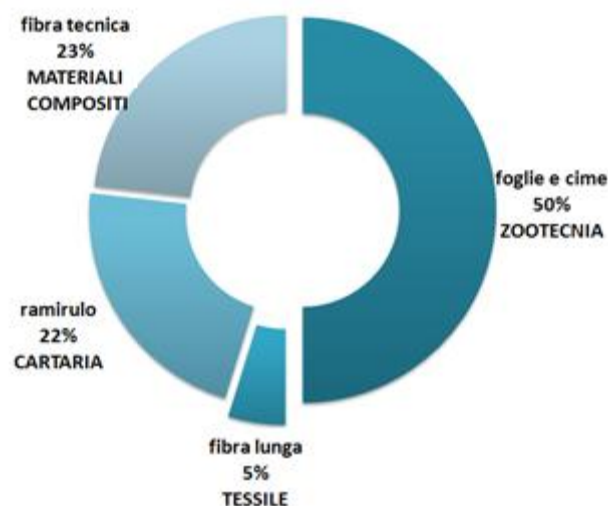


Fig.2.8 Ripartizione dei coprodotti del ramiè

Di seguito sono riportate alcune prospettive per i differenti coprodotti.

INDUSTRIA CARTARIA - L'Italia è un Paese non autosufficiente per la necessità di pasta da cellulosa, situazione in parte dovuta alle carenze di patrimonio boschivo da destinare all'industria cartaria. Molti sottoprodotti dell'agricoltura e dell'industria alimentare trovano impiego come materia per l'industria cartaria. L'impiego di colture erbacee per la produzione di pasta da cellulosa presenta vantaggi rispetto all'impiego delle tradizionali colture arboree in termini di accorciamento dei tempi di produzione e flessibilità di gestione della coltura. Per la filiera cartaria possono essere impiegate sia le fibre corte provenienti dal processo di pettinatura che il cilindro corticale (ramirulo) arricchito con fibre corte. Paste ottenute dal ramirulo mischiato alla fibra tecnica risultano idonee per l'impiego come carta da sigaretta, mentre paste formate dalle sole fibre tecniche danno una carta maggiormente resistente (Oggiano *et al.*, 1997). Anche le emicellulose provenienti dal processo di macerazione possono essere riciclate nella produzione cartaria. Da uno studio condotto sul loro impiego risulta che l'aggiunta di emicellulose derivanti dalla macerazione del ramiè durante la fase di estrazione della polpa dalla juta migliorano la resistenza del prodotto cartaceo finale (Bhaduri *et al.*, 1995).

MATERIALI COMPOSITI - Il problema dell'impatto ambientale delle plastiche ha portato alla ricerca di soluzioni alternative maggiormente ecocompatibili. I materiali compositi sono una nuova categoria di materiali, nati per combinare elevate caratteristiche meccanico/fisiche ad un ridotto peso specifico. La loro lavorazione richiede un approccio completamente

diverso dai materiali tradizionali, dando però una nuova libertà di lavorazione e di risultati ottenibili. In linea generale possiamo definire il materiale composito come l'unione di una matrice (termoindurente, termoplastica, metallica o ceramica) rinforzata da fibre di sufficiente lunghezza e di elevata resistenza meccanica la cui combinazione permette una grande varietà di geometrie e prestazioni. Questi materiali trovano molteplici applicazioni, soprattutto grazie alla loro combinazione di resistenza e basso peso che li rende particolarmente adatti al settore dei trasporti. Materiali come le plastiche rinforzate con fibre artificiali (vetro, carbonio, poliammidi aromatiche) sono estremamente durevoli e presentano problemi di smaltimento dopo l'utilizzo. I materiali compositi in cui la fibra di vetro è stata sostituita da fibre vegetali hanno ricevuto attenzione in quanto possono risolvere in parte i problemi dello smaltimento a fine ciclo. Nonostante le fibre vegetali presentino una resistenza inferiore alle fibre di vetro, le loro prestazioni possono risultare comunque idonee a determinati utilizzi (Suizu *et al.*, 2009). Fibre vegetali come il lino, la canapa, il sisal ed il ramiè sono materie prime interessanti per i materiali compositi grazie al loro basso costo, al ridotto peso specifico ed alle loro proprietà termo e fonoisolanti. Molti studi riportano i l'enorme potenziale dell'impiego di fibre vegetali nei materiali compositi, sia in termini di caratteristiche tecniche che di sostenibilità ambientale.

I principali vantaggi dell'impiego di fibre vegetali nei compositi sono:

- nonostante il ridotto carico di rottura rispetto alle fibre artificiali, i valori di resistenza specifica, cioè in relazione al peso specifico sono adeguati all'impiego;
- le fibre vegetali sono una fonte rinnovabile e disponibile anche come sottoprodotto dell'industria tessile;
- non presentano problemi di tossicità, non sono pericolose per la salute degli operatori nelle fasi di produzione/formatura del composito e successivamente durante il suo smaltimento;
- i materiali compositi con fibre vegetali vengono stampati a temperature inferiori rispetto a quelli con fibre artificiali, riducendo i consumi energetici ed i tempi di lavorazione;
- se associati ad un'opportuna matrice polimerica, è possibile ottenere materiali facilmente degradabili.

L'attitudine delle fibre naturali a fare da matrice in questi materiali è funzione di diversi fattori: specie vegetale, luogo di coltivazione, clima, età, struttura e composizione chimica. Per l'ultimo punto, particolare interesse riveste il contenuto in cellulosa, il grado di

polimerizzazione, l'orientamento delle fibrille ed il grado di cristallinità (Nam e Netravali, 2006).

Le fibre di ramiè sono tra le più resistenti fibre vegetali, con la presenza di una alta percentuale di cellulosa ed una ridotta quantità di lignina. Pertanto il ramiè è di potenziale interesse per la formulazione di materiali compositi (Levita *et al.*, 2009). In rapporto ad una fibra artificiale come l'*E-glass*, il ramiè presenta una ridotta densità, un maggiore modulo di Yung ed una ridotta resistenza alla trazione (Figura 2.9).

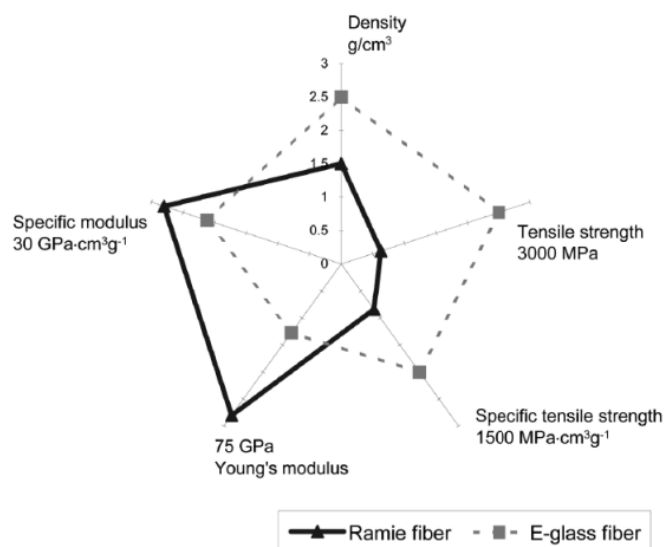


Fig.2.9 Paragone tra ramiè ed *E-glass*

Uno studio comparativo effettuato presso l'Università di Pisa tra materiali compositi realizzati con differenti fibre, tra cui il ramiè, ha mostrato come l'*E-glass* presenti una resistenza solo due volte superiore rispetto al ramiè tecnico (Figura 2.10) (Levita *et al.*, 2009).

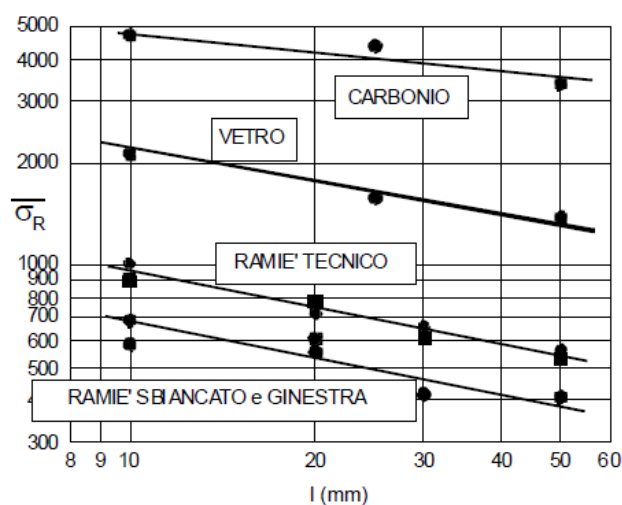


Fig.2.10 Paragone tra rette di lavoro di ramiè e comuni fibre impiegate nei materiali compositi

L'andamento quasi parallelo delle rette mostra come le fibre vegetali non siano meno affidabili rispetto alle artificiali.

Un altro importante parametro per valutare il possibile impiego di una fibra vegetale come elemento di rinforzo è l'adesione fibra-matrice. Il trasferimento dello sforzo tra la fibra e la matrice avviene nella regione di contatto tra i due costituenti. Il trasferimento degli sforzi può avvenire in modi diversi: meccanici (interazione tra le irregolarità superficiali), chimici (formazione di legami, specialmente grazie all'impiego di agenti accoppianti) e fisici (interazioni elettrostatiche). In mancanza di adesione le fibre non svolgono il loro ruolo di rinforzo o possono arrivare anche ad indebolire il materiale. La valutazione di questa interazione è imprevedibile e deve essere determinata per via sperimentale. Il ramìe presenta buone prestazioni con le principali matrici polimeriche, con la fibra mercerizzata più performante rispetto alla fibra grezza.

Le fibre di ramìe presentano un'ottima stabilità all'incremento di temperatura, senza ridurre caratteristiche quale la resistenza alla trazione ed il modulo elastico. La produzione di materiali compositi può quindi essere realizzata senza intaccare la qualità delle fibre ad alte temperature fino a 160°C (Nam e Netravali, 2006).

IMPIEGO ZOOTECNICO - La coltivazione del ramìe finalizzata alla produzione di fibra tessile determina la disponibilità di un'elevata massa di sottoprodotto che potrebbe trovare collocazione come fonte alimentare per l'allevamento animale. Le porzioni che presentano interesse per questo indirizzo sono le foglie, le porzioni apicali degli steli ed il seme. I criteri da considerare per il loro impiego come foraggio sono:

- composizione chimica del foraggio: umidità, proteina grezza, carboidrati strutturali e non strutturali, grassi, estrattivi non azotati e ceneri;
- digeribilità: rapporto fra le sostanze apparentemente assorbite e quelle contenute negli alimenti;
- nutrienti digeribili totali e rapporto calorie/proteine;
- valore biologico delle sostanze proteiche: rapporto percentuale tra l'azoto trattenuto dall'organismo e quello effettivamente assorbito;
- contenuto in vitamine e in elementi minerali;
- appetibilità;
- conservabilità.

Le foglie presentano un alto contenuto di lipidi totali (tra 1 e 2,5 % del peso fresco), superiore rispetto alle cime. I semi hanno un contenuto in olio variabile dal 3 al 6% del peso fresco composto da acido linoleico n-6, acido palmitico, acido alfa-linoleico ed acido oleico. Le foglie presentano un elevato contenuto in proteina (20% circa), con un valore nutritivo assimilabile a quello dell'erba medica (Mele *et al.*, 2009). Nonostante la composizione chimica ottimale, la digeribilità enzimatica del ramiè risulta molto bassa, con un contenuto energetico di circa 0,3 UFL/kgSS per le foglie e 0,2 UFL/kgSS per l'intera pianta. Questi valori, paragonabili a quelli di una paglia di graminacea, possono essere dovuti all'alto contenuto in sostanze minerali, lignina ed altri composti antinutrizionali come i polifenoli. Da prove di appetibilità effettuate su ovini hanno mostrato come la pianta venga accettata solo se trinciata e mescolata a fieno di medica (Pace *et al.*, 2009).

L'impiego del ramiè come alimento zootecnico, sebbene problematico sotto alcuni aspetti, è una possibile soluzione per l'impiego delle foglie e del seme.

2.9 SWOT Analysis di una potenziale filiera del ramiè

Di seguito viene riportato uno studio condotto da ricercatori australiani relativo alla valutazione della possibile realizzazione di una filiera del ramiè. Le singole tematiche presentate nel documento sono state analizzate mediante la tecnica dell'analisi SWOT.

L'analisi SWOT è uno strumento di pianificazione strategica che ha origine in economia aziendale come strumento di supporto alla definizione di strategie. Nel tempo il suo utilizzo si è esteso in diversi ambiti, oltre che privati anche pubblici. Il termine SWOT è l'acronimo di quattro parole inglesi: *Strengths* (forze), *Weaknesses* (debolezze), *Opportunities* (opportunità), *Threats* (minacce). I punti di forza e di debolezza sono i fattori endogeni, ovvero interni al contesto di analisi, modificabili attraverso l'intervento proposto. Le opportunità e le minacce invece sono i fattori esogeni e quindi difficilmente controllabili. I punti di forza, di debolezza, le opportunità e le minacce vengono individuati dal ricercatore sulla base dei dati raccolti, in modo neutrale ed oggettivo. Lo scopo dell'analisi SWOT è quello di fare una valutazione delle possibili strategie di intervento, facendo leva sui punti di forza e riducendo quelli di debolezza, massimizzando le opportunità e cercando di minimizzare le minacce permettendo così la realizzazione delle varie componenti del progetto.

Strengths

- Il ramie è riconosciuto dall'industria tessile come una fibra vegetale di alta qualità;
- La coltivazione nel nostro areale è realizzabile e non vi sono notizie di particolari avversità biotiche;
- La rusticità del ramiè permette l'applicazione di sistemi colturali sostenibili, potendola inserire nel mercato del tessile naturale;
- Nuove applicazioni tecniche permettono di valorizzare anche i sottoprodotti.

Weaknesses

- Il ramie è soggetto ad una forte concorrenza da parte di altre fibre (cotone e sintetiche);
- I costi di produzione riducono la competitività sul mercato;
- La mancanza di un approvvigionamento continuo ha scoraggiato l'industria tessile dal promuovere la coltura;
- La richiesta di mano d'opera è molto elevata;
- Richiede un trattamento di macerazione per poter impiegare la fibra;
- Altre colture si presentano come più redditizie.

Opportunities

- Vi è un interesse da parte del mercato per le fibre vegetali prodotte con metodi ecosostenibili;
- Sono disponibili nuove varietà da Cina, Argentina ed India;
- Le operazioni colturali possono essere meccanizzate riducendo la richiesta di mano d'opera;
- Sono in sviluppo nuove tecniche di produzione della fibra più economiche.

Threats

- Leader del mercato è la Cina che può fare una forte concorrenza (Adattato da Wood, 1999).

Capitolo 3

Scopo della tesi

Oggetto della presente tesi di laurea è stata la caratterizzazione delle fibre di *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich ottenute mediante differenti metodologie di macerazione. Il fine ultimo è quello di valutare la validità di metodi ecocompatibili in confronto ai metodi tradizionali ad alto impatto ambientale attualmente impiegati per la produzione di fibre tessili. Sono state poste a confronto due macerazioni microbiologiche effettuate con *Clostridium felsineum* appartenenti a due ceppi differenti (NCIMB 10690 e NCIMB 9539, selezionati per l'elevata attività pectinolitica) ed una macerazione chimica effettuata con una soluzione di idrossido di sodio secondo il metodo Bredemann.

Le fibre così ottenute sono state pettinate ed analizzate relativamente ai seguenti aspetti:

- Resa dei processi:
 - Resa in fibra dal materiale vegetale di partenza.
- Analisi delle caratteristiche morfologiche mediante microscopia a scansione (SEM)
- Analisi delle seguenti caratteristiche chimiche:
 - Contenuto in cellulosa;
 - Contenuto in emicellulose;
 - Contenuto in lignina;
 - Contenuto in ceneri.
- Analisi delle caratteristiche fisico-meccaniche:
 - Tenacità;
 - Modulo elastico (modulo di Young);
 - Allungamento a rottura.

I campioni vegetali utilizzati per lo studio sono stati raccolti dall'impianto maturo di ramiè presente presso il Centro Sperimentale di Rottaia (Pisa).

Per la caratterizzazione meccanica ci siamo avvalsi della collaborazione del Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica industriale e Scienze dei Materiali dell'Università di Pisa, che ci ha messo a disposizione la strumentazione necessaria. Le restanti analisi sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Agro-ambientali dell'Università di Pisa.

Capitolo 4

Materiali e metodi

4.1 Provenienza dei campioni vegetali

Sono stati utilizzati steli di ramiè provenienti dalle colture in atto presso Centro Sperimentale di Rottaia (S. Piero a Grado, Pisa; 43°40'N, 10°19'E; 5 m s.l.m.) mostrato in Figura 4.1.



Fig.4.1 Impianto di ramiè a Rottaia

Il suolo su cui è presente l'impianto è profondo, di medio impasto (sabbia 41,2%, limo 46,7%, argilla 12,1%), con un pH di 8,1 ed un contenuto in sostanza organica di 13,4 g/kg. Il suolo è caratterizzato da una buona capacità di drenaggio (capacità di campo 27,3% del peso secco, punto di appassimento 9,45% del peso secco); la dotazione in nutrienti è: azoto totale 1,3 g/kg, fosforo disponibile 11,9 mg/kg e potassio scambiabile 137,0 mg/kg. L'impianto è in fase matura (impiantato in aprile 1996), con una densità di 55.000 piante/ha e 33.300 piante/ha (0,5 m tra le file e rispettivamente 0,4 m e 0,6 m sulla fila). La fertilizzazione minerale in pre-impianto è stata di 50/100/100 kg/ha di N (urea), P (perfosfato triplo) e K (solfato di potassio), con un ulteriore apporto di 50 kg/ha di N (nitrato di ammonio) in tarda primavera. Dalla seconda stagione di crescita in poi sono stati forniti alla fine dell'inverno 100/65/165 kg/ha di N, P e K ed un ulteriore apporto di 50 kg di N ad ettaro dopo il primo raccolto. Gli steli sono stati raccolti a mano nel mese di giugno 2007 per le prove di

macerazione microbiologica e fatti essiccare in una stufa fino a peso costante e conservati in laboratorio fino all'inizio delle prove. Per le prove di macerazione chimica gli steli sono stati raccolti manualmente nel mese di giugno 2013.

4.2 Macerazione microbiologica e chimica

La macerazione microbiologica del ramiè è stata realizzata in vasca con l'aggiunta di inoculi selezionati, partendo da fusti pre-stigliati. Sono stati utilizzati due ceppi microbici di *Clostridium felsineum* selezionati per elevata attività pectinolitica dal Dipartimento di Biologia Animale e Genetica dell'Università di Firenze dai Prof.ri M.Polsinelli e G. Mastromei e forniti gentilmente dagli stessi.

La macerazione è stata effettuata in due vasche di plastica con una capienza di 9 litri, riempite con acqua ed ogni vasca è stata inoculata con spore di batteri anaerobi *Clostridium felsineum* NCIMB 10690 e NCIMB 9539. In ogni vasca sono stati introdotti fasci di taglio proveniente da steli decorticati manualmente subito dopo la raccolta.

Il procedimento può essere così suddiviso:

- 1) Preparazione del substrato liquido di crescita;
- 2) Preparazione del brodo di macerazione
- 3) Prova di macerazione vera e propria

Per la prima fase sono state preparate 2 beute da 0,5 L ciascuna con il substrato liquido di crescita per il microrganismo costituito da:

- 5 g/L di lievito
- 5 g/L di peptone
- 10 g/L di triptone
- 20 g/L di glucosio.

Le due beute sono state poste in autoclave. Il giorno successivo i due ceppi del microrganismo sono stati trasferiti separatamente in ciascuna beuta ed anche in due capsule Petri contenenti terreno agarizzato solido per osservare lo sviluppo delle colonie. Le operazioni di trasferimento sono state eseguite sotto una cappa a flusso laminare e successivamente sotto una cappa sterile. In una capsula Petri di controllo è stato messo un microrganismo che cresce soltanto in presenza di aria per verificare che si siano create le condizioni di anaerobiosi, indispensabili alla crescita del nostro microrganismo. Dopo aver inoculato le capsule e il

substrato liquido di coltura con i due ceppi (NCIMB 10690 e NCIMB 9539) di *Clostridium felsineum*, il tutto è stato trasferito all'interno di una giara della capacità di 17 L nella quale sono state poste n.5 bustine di ANAEROGEN AG35 per creare anaerobiosi. La giara è stata posta a 37°C. Dopo 4 giorni le due beute che presentano un discreto sviluppo di microrganismi sono state utilizzate per la prova di macerazione.

Nell'ultima fase, ovvero quella della macerazione, 4 buste (preparate con una rete di polimero a maglie fitte), contenenti i campioni di taglio da steli verdi decorticati (del peso intorno a 100 g) sono state messe in altrettante vasche di plastica della capacità di 9 litri. La diluizione ottenuta è stata di 1/8 (500 mL brodo di coltura su 4500 mL acqua demineralizzata). Il rapporto tra il peso del campione vegetale (taglio) e quello dell'acqua di macerazione è stato di 1:50. Infine sono stati applicati dei pesi sulle buste e sugli steli, in maniera da evitarne l'affioramento casuale e quindi una macerazione non-omogenea.

In assenza di informazioni bibliografiche sulla macerazione microbica del ramie relativamente ai tempi e alla temperatura della macerazione, questa è stata effettuata in cella climatica a 30 °C e vi sono state mantenute per una settimana.

La macerazione chimica è stata effettuata con il processo fisico-chimico messo a punto da Bredemann per la canapa (Bredemann, 1942) e successivamente utilizzato anche su altre fibre vegetali quali ortica (Bacci et al., 2008) e lino (Fisher et al., 2006).

Gli steli freschi sono stati decorticati manualmente, eliminando il ramirulo. I campioni sono stati suddivisi in fascetti legati con filo di ottone. Per ciascun campione ne è stata prelevata una porzione su cui è stato effettuato il peso secco dopo essiccazione in stufa a 85°C per 48 ore. I campioni sono stati posti in contenitori di vetro a chiusura ermetica e sono stati riempiti con una soluzione al 2% di NaOH fino a copertura completa dei fascetti (Figura 4.2).



Fig.4.2 Campioni immersi nella soluzione di soda

I contenitori sono stati posti in un bollitore Bielmeier, riempito con acqua in modo che la metà inferiore dei contenitori fosse immersa. Sul fondo del bollitore è stato posto uno straccio in modo da evitare rotture dei contenitori di vetro. Il bollitore è stato chiuso per limitare le perdite di acqua durante l'ebollizione, reintegrata mediante aggiunte periodiche. I contenitori sono stati fatti bollire per 2 ore.

Le fibre ottenute sono state lavate sotto un getto di acqua fredda a pressione per 5 minuti e fatte essiccare in stufa per 1 ora a 105°C.

Il contenuto in fibra grezza è stato calcolato per ogni campione come rapporto tra il peso secco delle fibre e il peso secco del taglio.

4.3 Pettinatura

Alla fine dei processi di macerazione, il materiale è stato lavato e posto in stufa ventilata ad essiccare per 12 ore, al fine di poter valutare l'efficacia del processo quantificando la produzione di fibra. La fibra grezza è stata poi pettinata mediante l'uso di speciali pettini di differenti dimensioni (distanza tra i denti e grandezza dei medesimi). Per ogni campione è

stata valutata la resa di fibra pettinata e di pettinaccia (fibre corte). Le successive analisi sono state eseguite su sub-campioni di fibra lunga proveniente dalla pettinatura.

4.4 Analisi con microscopio a scansione elettronica (SEM)

La superficie della fibra è stata caratterizzata mediante osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM), eseguite con uno strumento modello QUANTA 200 della FEI. I microscopi elettronici a scansione sono strumenti scientifici che usano un fascio di elettroni ad alta energia per esaminare oggetti su scala molto piccola. La loro ampia diffusione in molti ambiti, dalla ricerca alla produzione, è dovuta alla facilità di cambio dell'ingrandimento, la larga profondità di campo (profondità di fuoco) e l'esposizione di immagini stereografiche. A differenza del microscopio ottico, quello elettronico utilizza un raggio di elettroni incidenti al posto di un fascio di fotoni per esaminare la superficie del campione. Nello strumento il fascio d'elettroni è generato dalla fonte d'elettroni (electron gun) che viene poi confinato e focalizzato mediante fenditure in lastre di metallo e lenti magnetiche. In questo modo si ottiene un fine fascio monocromatico di elettroni. Questo fascio viene spostato sul campione riga per riga grazie all'azione di un set di bobine di scansione. Lo strumento lavora in condizioni di vuoto, in modo da evitare deviazioni del fascio elettronico dovute ad interazioni con le molecole presenti nell'aria. Quando il fascio elettronico colpisce il campione in un punto, le molecole superficiali interessate vengono eccitate a livelli energetici molto elevati, portandole a rimettere questa energia sottoforma di elettroni ad alta energia, detti elettroni secondari. Questi elettroni secondari che si allontanano dal campione vengono catturati da un rivelatore costituito da tre elementi: uno schermo a fluorescenza, un fotomoltiplicatore ed una cellula fotoelettrica. Lo schermo emette luce visibile quando è bombardato dagli elettroni secondari che si allontanano dalla superficie del campione. Il fotomoltiplicatore amplifica la luce emessa e la proietta verso la cellula fotoelettrica. La cellula fotoelettrica traduce la luce che riceve in una corrente elettrica di intensità direttamente proporzionale. Questa corrente è quella che viene utilizzata per generare l'immagine per quel dato punto in scansione in quel dato momento. Se la quantità di elettroni secondari emessi dal campione in quel punto è elevata l'informazione viene espressa come un'alta intensità luminosa. Viceversa, se l'emissione è ridotta, sullo schermo il punto appare più scuro. La rapida scansione di tutto il campione fornisce un'immagine unica in cui la forma è espressa come gradi diversi di luminosità. L'immagine ottenuta ha carattere tridimensionale, ovvero ad ogni punto

esaminato (x;y) dal fascio elettronico viene associato un valore z di luminosità direttamente proporzionale al segnale ricevuto dal rivelatore.

Per la successiva valutazione delle proprietà meccaniche delle fibre è stato necessario ottenere la misura del diametro medio di ciascun campione analizzato. Il valore medio del diametro è stato ricavato, per ciascuna fibra analizzata, da una misurazione all'oculare graduato del microscopio ottico, ruotando la fibra più volte e prendendo a riferimento il punto più sottile.

4.5 Analisi chimiche

La composizione chimica delle fibre è stata valutata con il metodo Van Soest per le frazioni fibrose (NDF, ADF e ADL) che permette una completa classificazione dei costituenti delle pareti cellulari. Le prove sono state effettuate utilizzando un ANKOM Fiber Analyzer modello A200. Per la misura dell'NDF (Neutral Detergent Fibre) una aliquota del campione macinato è stato inserito in uno speciale sacchetto e trattato con una soluzione detergente a pH neutro (sodio laurilsolfato) per 1 ora a ebollizione. Il residuo è stato essiccato in stufa e pesato, successivamente è stato incenerito in muffola e pesato nuovamente. Il valore dell'NDF è dato dalla seguente formula:

$$\text{NDF \%} = \frac{[(W3 - W4) - (W1 \times C)]}{W2} \times 100$$

Con:

- W1 = peso del sacchetto vuoto (tara)
- W2 = peso iniziale del campione
- W3 = peso essiccato del campione trattato
- W4 = peso del campione incenerito
- C = fattore di correzione del sacchetto "in bianco", assimilabile a 0,992

Successivamente su un'altra aliquota di campione macinato viene effettuata una detersione acida (bromuro di cetil-trimetilammonio in acido solforico 1 N) per 1 ora a ebollizione al fine di solubilizzare le emicellulose dando così l'ADF (Acid Detergent Fibre). Il residuo è stato essiccato in stufa e pesato. Il valore dell'ADF è dato dalla seguente formula:

$$ADF \% = \frac{[W3 - (W1 \times C)]}{W2} \times 100$$

Con:

- W1 = peso del sacchetto vuoto (tara)
- W2 = peso iniziale del campione
- W3 = peso essiccato del campione trattato
- C = fattore di correzione del sacchetto “in bianco”, assimilabile a 0,992

Il residuo della precedente prova è stato trattato con un acido forte (acido solforico al 72%) per 3 ore a freddo. Il residuo di questo trattamento è stato lavato, essiccato e pesato. Segue un passaggio in muffola con successivo rilevamento del peso delle ceneri. Il valore dell'ADL (Acid Detergent Lignin) è dato dalla seguente formula:

$$ADL \% = \frac{[LS1 - (LS2 \times C)]}{PNI \times 100}$$

Con:

- LS1 = peso in uscita da stufa dopo il trattamento acido
- LS2 = peso sacchetto vuoto
- C = fattore di correzione del sacchetto “in bianco”, assimilabile a 0,992
- PNI = peso netto iniziale del campione

Tutti i valori così ottenuti sono da intendersi al lordo delle ceneri, per ottenere il valore al netto delle ceneri è stato sottratto ai valori dell'NDF e dell'ADL il peso delle ceneri misurato dopo il passaggio in muffola.

I valori percentuali di cellulosa, emicellulosa e lignina sono stati ottenuti seguendo le formule:

- ADL = lignina
- ADF – ADL = cellulosa
- NDF – ADF = emicellulose

Il contenuto in ceneri è stato determinato in muffola a $525 \pm 25^{\circ}\text{C}$ per 60 minuti secondo il metodo TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) T 211 om-12 (Di Candilo *et al.*, 2010). Il valore percentuale è risultato dalla formula:

$$\text{ceneri \%} = \frac{A \times 100}{B}$$

Con:

- A = peso delle ceneri in grammi
- B = peso del campione di partenza in grammi

4.6 Analisi fisiche e meccaniche

Le fibre naturali sono caratterizzate da una notevole fragilità, dovuta alla presenza di difetti distribuiti casualmente lungo la sua lunghezza. Se ne deduce che maggiore è la lunghezza della fibra e più facilmente si romperà per la maggiore probabilità di trovarvi difetti. Queste imperfezioni non sono dovute esclusivamente alla fattezze originaria della fibra, ma anche i processi successivi di lavorazione come la macerazione e la strigliatura. Per valutare la resistenza alla trazione σ_{rf} delle fibre di ramiè è necessario un metodo di calcolo statistico che tenga conto della distribuzione casuale di questi difetti e della probabilità di trovare difetti in fibre di differenti lunghezze. La distribuzione di Weibull è una funzione espressa in due parametri positivi α e β . Si tratta di una funzione molto duttile che può essere utilizzata per esprimere l'affidabilità di un sistema.

$$y(x) = e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta}}$$

Il parametro α è la vita caratteristica mentre β è il parametro di forma della funzione ed è un numero puro. Al variare di β la funzione assume differenti forme (Fig 4.3)

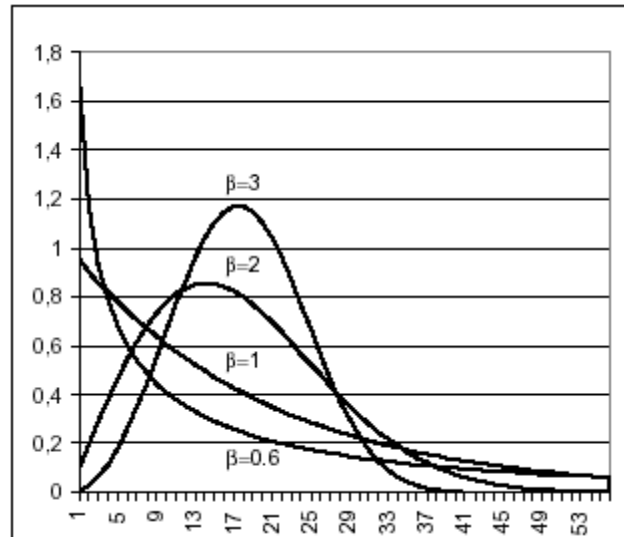


Fig. 4.3 Aspetto della funzione di Weibull al variare del parametro β

La teoria dei difetti di Weibull permette di valutare la resistenza alla trazione assumendo che la fibra sia una catena composta da n anelli disposti in serie con ciascuno una resistenza differente ed assumendo che la catena si spezza quando cede uno dei suoi anelli (Weibull, 1951).

Questo modello è noto come *chain-of-links* (o modello a catena) ed è utilizzato per misurare la resistenza di fibre sia artificiali (Pickering e Murray, 1999; Paramonov e Andersons, 2007) che naturali (Nam *et al.*, 2006). Si indica con $P(\sigma)$ la funzione cumulativa che rappresenta la frazione numerica di anelli con resistenza inferiore a σ , parametro che rappresenta la probabilità che uno di questi anelli si rompa a causa di una sollecitazione minore o uguale a σ . Il modello matematico adottato consente di calcolare la probabilità di rottura della catena $P_n(\sigma)$. Quindi la probabilità che la catena non si spezzi è la stessa di un simultaneo non cedimento di tutti gli anelli.

$$1 - P_n(\sigma) = [1 - P(\sigma)]^n \quad [1]$$

con:

$P(\sigma)$ = funzione di distribuzione cumulativa di un anello della catena: rappresenta la probabilità che l'anello abbia una resistenza a trazione inferiore a σ

n = numero di anelli nella catena

La formula può essere espressa anche nella forma

$$P(\sigma) = 1 - e^{-\beta(\sigma)} \quad [2]$$

E di conseguenza la prima equazione diventa:

$$1 - P_n(\sigma) = [1 - P(\sigma)]^n = e^{-n \cdot \beta(\sigma)} \quad [3]$$

Da cui si ricava la forma per tutta la catena

$$P_n(\sigma) = 1 - e^{-n \cdot \beta(\sigma)} \quad [4]$$

Le condizioni che la funzione $\beta(\sigma)$ deve soddisfare sono che sia positiva, non decrescente e nulla per un valore σ_{min} non necessariamente uguale a zero. La forma più semplice che rispetti questi parametri è:

$$\beta(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_{min}}{\sigma_{max}} \right)^\alpha \quad [5]$$

Dove:

- σ_{min} = minimo valore della resistenza a trazione
- σ_{max} = massimo valore della resistenza a trazione
- α = parametro

Inserendo la funzione 5 nella 4 si ottiene:

$$P_n(\sigma) = 1 - e^{-n \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{min}}{\sigma_{max}} \right)^\alpha} \quad [6]$$

in cui n è il numero ideale di anelli della catena. L'equazione 6, nota come funzione di distribuzione di Weibull a tre parametri, è del tutto empirica e la sua validità consiste unicamente nella capacità di descrivere i dati sperimentali. Si può osservare che:

- quando $\sigma \leq \sigma_{min}$, $P_n(\sigma) = 0$
- quando $\sigma = \sigma_{max}$, $P_n(\sigma)$ non è necessariamente uguale a 1 poiché possono esistere fibre dotate di resistenza a trazione superiore a σ_{max} .

Per fibre vegetali può essere utilizzata, con buona approssimazione, una distribuzione di Weibull a due parametri ottenuta ponendo $\sigma_{\min} = 0$ e $n = l/l_0$ dove l è la lunghezza della fibra ed l_0 è la lunghezza del singolo anello ideale di catena:

$$P_n(\sigma) = 1 - e^{-l \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha} \quad [7]$$

con $\gamma = \sigma_{\max} \cdot l_0^{1/\alpha}$

I parametri presenti nella funzione (α , γ) possono essere ricavati sperimentalmente.

L'equazione 7 riportata in forma logaritmica diviene

$$\ln[1 - P_n(\sigma)] = -l \cdot \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha \quad [8]$$

Che elaborata ulteriormente si presenta nella forma

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_n(\sigma_{rf})} \right) \right] - \ln l_f = \alpha \cdot \ln \sigma_{rf} - \alpha \cdot \ln \gamma \quad [9]$$

Si evidenzia una dipendenza lineare tra il primo membro dell'equazione e $[\ln \sigma]$. Infatti la formula 9 si presenta come l'equazione classica di una retta di coefficiente lineare m ed intercetta con l'asse Y c .

$$Y = m \cdot X + c \quad [10]$$

Con

$$Y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_n(\sigma_{rf})} \right) \right] - \ln l$$

$$X = \ln(\sigma_{rf})$$

$$m = \alpha$$

$$c = -\alpha \cdot \ln(\gamma)$$

Questa forma permette di ricavare i parametri α e γ mediante una regressione lineare dei parametri sperimentali $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_n(\sigma)} \right) \right]$ e $[\ln \sigma]$ trovati per diverse lunghezze l . Condizione necessaria per rendere valida questa assunzione è che gli anelli che compongono la fibra siano tra loro indipendenti.

Per il calcolo della resistenza media a rottura per trazione $\bar{\sigma}_{rf}$ di un monofilamento, ipotizzato come una catena composta da n anelli, si procede come segue [Di Landro *et al.*, 1987]:

$$\bar{\sigma}_{rf} = \int_0^{\infty} \sigma \cdot \frac{dP_n(\sigma)}{d\sigma} d\sigma \quad [11]$$

Derivando l'equazione 7 rispetto a σ si ottiene:

$$\frac{dP_n(\sigma)}{d\sigma} = l \cdot \frac{\alpha}{\gamma^\alpha} \cdot \alpha^{\alpha-1} \cdot e^{-l \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha} \quad [12]$$

In cui possiamo porre $\gamma^\alpha = \gamma^{\alpha-1} \cdot \gamma$ ed inserire il tutto nell'equazione 11 ottenendo

$$\bar{\sigma}_{rf} = l_f \cdot \alpha \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^{\alpha-1} \cdot e^{-l_f \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha} d\sigma \quad [13]$$

Operando la sostituzione $\left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha = t$ e $d\sigma = \frac{\gamma^\alpha}{\alpha \cdot \sigma^{\alpha-1}} dt$ si ottiene

$$\bar{\sigma}_{rf} = l_f \cdot \alpha \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^{\alpha-1} \cdot \frac{\gamma^\alpha}{\alpha \cdot \sigma^{\alpha-1}} dt \quad [14]$$

che semplificata diviene

$$\bar{\sigma}_{rf} = l_f \cdot \int_0^{\infty} \gamma \cdot \left(\frac{\sigma}{\gamma} \right) \cdot e^{-l_f \cdot t} dt \quad [15]$$

Ponendo $\frac{1}{\alpha} = (g-1)$ e $\left(\frac{\sigma}{\gamma} \right)^\alpha = t$ si può scrivere la resistenza media come

$$\bar{\sigma}_{rf} = l \cdot \int_0^{\infty} \gamma \cdot t^{\vartheta-1} \cdot e^{-l \cdot t} dt = \gamma \cdot \frac{l^{\vartheta}}{l^{\vartheta-1}} \cdot \int_0^{\infty} t^{\vartheta-1} \cdot e^{-l \cdot t} dt \quad [16]$$

Introducendo la funzione completa $\Gamma(\vartheta)$:

$$\Gamma(\vartheta) = l^{\vartheta} \cdot \int_0^{\infty} t^{\vartheta-1} \cdot e^{-l \cdot t} dt \quad [17]$$

tabulata in letteratura [Appendice B], si ricava l'espressione:

$$\bar{\sigma}_{rf} = \frac{\gamma}{l^{\vartheta-1}} \cdot \Gamma(\vartheta) \quad [18]$$

Ma dal momento che $\vartheta = \frac{\alpha+1}{\alpha}$, l'equazione 18 può essere espressa come:

$$\bar{\sigma}_{rf} = \frac{\gamma}{l^{\frac{1}{\alpha}}} \cdot \Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right) \quad [19]$$

L'equazione 19 può essere espressa in forma logaritmica:

$$\log(\bar{\sigma}_{rf}) = -\frac{1}{\alpha} \cdot \log(l) + \log(\gamma) + \log\left[\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)\right] \quad [20]$$

In questo modo è possibile notare come vi sia una dipendenza lineare tra $\log(\bar{\sigma}_{rf})$ e $\log(l)$. Grazie a questa funzione, una volta noti i parametri α e γ ricavati dall'equazione 9 e valutato il valore della funzione Γ (tabulata in Appendice B) in funzione del valore $\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$, è possibile calcolare il valore di $\bar{\sigma}_{rf}$ relativo a ciascuna lunghezza esaminata. Esprimendo graficamente i valori di $\log l$ (in ascissa) e $\log \bar{\sigma}_{rf}$ (in ordinata) ed interpolando i punti con un programma di fitting si ottiene la retta di lavoro che esprime il valore medio della resistenza a trazione di fibre di qualsiasi lunghezza.

Sperimentalmente la caratterizzazione meccanica delle fibre di ramiè è stata eseguita applicando il modello sopra esposto. Per ogni macerazione in prova sono state eseguite due

replicazioni. Per ogni replica di ramiè sono stati preparati 45 provini di quattro differenti lunghezze: 10 mm, 20 mm, 30 mm e 50 mm. Ogni campione consisteva in un telaino di cartoncino che reggeva una fibra della lunghezza stabilita. La fibra è stata posta al centro del telaino e fissata con della colla (cianoacrilato) alle estremità, il supporto veniva poi chiuso con un altro cartoncino come mostrato in Figura 4.4.

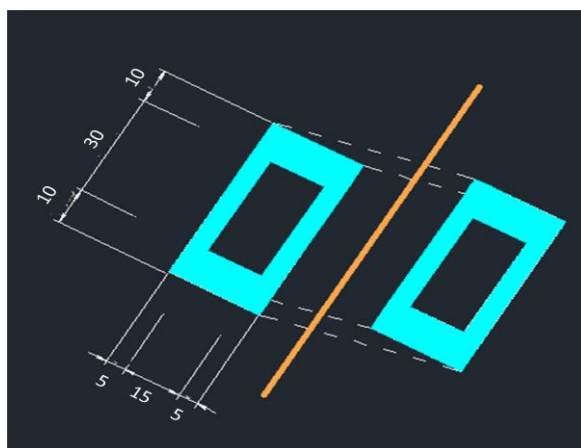


Fig. 4.4 Montaggio del telaino portante la fibra con misure espresse in mm

Le prove di trazione sono state eseguite con il dinamometro universale INSTRON 5500 R 1185 fissando il provino tra le morse dello strumento, poste ad una distanza uguale alla lunghezza utile della fibra presente sul provino (Figura 4.5).

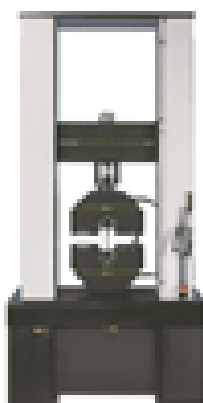


Fig.4.5 Dinamometro universale INSTRON 5500 R 1185

Prima dell'avvio della prova i supporti laterali del telaino sono stati tagliati lasciando libera la fibra. La fibra così fissata è stata messa in trazione fino a rottura.

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Cella di carico: 10 N
- Velocità della traversa mobile: 1 mm/min
- Temperatura: 20 ± 2 °C

- Umidità relativa: $70 \pm 5 \%$

Al dinamometro è collegato un computer sul quale sono stati elaborati i dati sottoforma di grafico, grazie al software di calcolo *Merlin V.4.42* della Instron Corporation.

Per ogni fibra sono stati ricavati i seguenti parametri:

- Carico massimo applicato (Load)
- Sollecitazione a rottura (Stress)
- Modulo elastico (Modulus)
- Elongazione (Displacement)
- Allungamento percentuale (Strain)

I grafici di carico-elongazione (*load-displacement*) ottenuti dai singoli campioni rappresentano l'aumento del carico sulla fibra che va ad aumentare fino all'arrivo al punto di rottura, in cui la tensione crolla. Da questi grafici sono state ricavate le curve di sforzo-allungamento (*stress-strain*) per ciascun provino. In figura 4.6 è riportato, a titolo di esempio, il grafico sforzo-allungamento della prova del campione A34 di lunghezza 10mm.

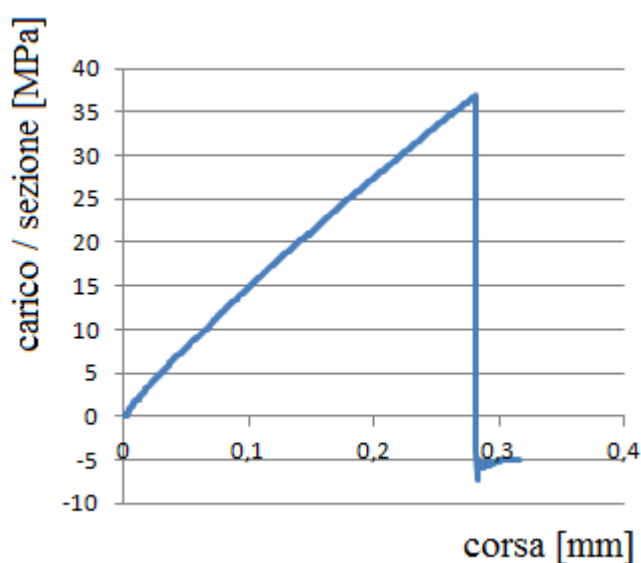


Fig. 4.6 Grafico sforzo-allungamento dalla prova A 34 10mm.

Ciascun grafico è stato elaborato con il software di elaborazione dati Origin. Il tratto iniziale delle curve presentavano un andamento parabolico, dovuto ad un arricciamento (noto come *crimped*) della fibra. La presenza di questa tensione iniziale della fibra dovuta alla sua struttura chimico-fisica è un fatto noto (Morton e Hearle, 1993) ed è possibile rimuoverla

mediante un pretensionamento da effettuare prima del test tensile. Per una corretta interpretazione dei grafici sforzo-allungamento da ogni curva è stato estrapolato il tratto rettilineo ed è stato traslato sull'origine, in modo da poter ottenere il corretto valore massimo in MPa raggiunto prima della rottura della fibra.

4.7 Elaborazione statistica dei dati

I risultati relativi alle rese in fibra grezza, fibra lunga, pettinaccia e scarto, così come quelli riguardanti la composizione chimica delle diverse macerazioni in prova, sono stati sottoposti all'analisi della varianza (ANOVA) ad una via, con il tipo di macerazione come fattore di variabilità. Le medie sono state comparate utilizzando la differenza minima significativa (DMS) per $P \leq 0,05$. I valori percentuali sono stati opportunamente sottoposti a trasformazione angolare (o in gradi mediante arcoseno) prima dell'analisi della varianza. L'elaborazione statistica dei dati è stata realizzata utilizzando il software statistico GraphPad PRISM V4.0 (2003).

Capitolo 5

Risultati e discussione

5.1 Rese delle macerazioni

La decorticazione manuale degli steli di *Boehmeria nivea* (L.) Gaud. prelevati presso l'impianto del Centro Sperimentale di Rottaia ha fornito il taglio su cui sono state eseguite le macerazioni. La resa in taglio sullo stelo varia in funzione di diverse condizioni biologiche ed agro-ambientali come è stato messo in evidenza da Angelini e Tavarini (2013) ed oscilla tra il 27,8 ed il 32,2 % del peso secco. Fattori quali densità di impianto e periodo di raccolta non influenzano la resa.

Durante il processo di macerazione microbiologica si è verificato, come peraltro era noto, lo sprigionarsi di un intenso e caratteristico odore nauseabondo dovuto, ad opera del *Clostridium felsineum*, alla trasformazione delle sostanze disciolte nell'acqua di macerazione in composti di tipo diverso tra cui gas in prevalenza anidride carbonica e prodotti volatili maleodoranti come idrogeno solforato, ammoniaca e così via.

Le rese delle macerazioni sono riportate in Tabella 5.1, espresse come percentuale sul taglio di partenza in peso secco.

Tab.5.1 Rese percentuali in peso secco rispetto al taglio ponendo a confronto la macerazione con i due ceppi di *Clostridium felsineum* (10690 e 9539) e la macerazione chimica

	Fibra grezza (%)	Fibra lunga (%)	Pettinaccia (%)	Scarto (%)
<i>C. felsineum</i> 10690	24,3 ± 0,7 c	13,2 ± 1,9 b	9,6 ± 2,3 c	1,6 ± 0,3
<i>C. felsineum</i> 9539	26,7 ± 0,8 b	8,8 ± 0,8 c	15,6 ± 2,6 b	2,2 ± 0,7
Chimica	42,9 ± 0,2 a	22,0 ± 1,3 a	18,8 ± 0,2 a	2,0 ± 0,6
Significatività	***	***	***	n.s.

Da un confronto effettuato tra le differenti macerazioni è stato osservato che la maggiore resa in fibra grezza è stata ottenuta con la macerazione chimica, così come la resa in fibra lunga derivante dal processo di pettinatura. Tra i due ceppi microbici impiegati, il ceppo NCIMB 9539 ha fornito la maggiore resa in fibra grezza ma non in fibra lunga, che è risultata maggiore con l'impiego del ceppo NCIMB 10690. Di seguito sono riportati i diagrammi con le rese percentuali derivanti dalla media delle due repliche.

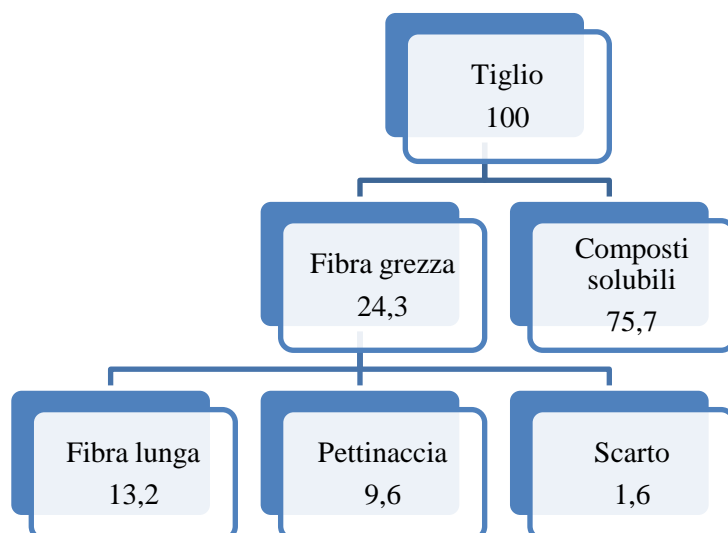


Fig.5.1 Rese medie da macerazione microbiologica con *C. felsineum* 10690

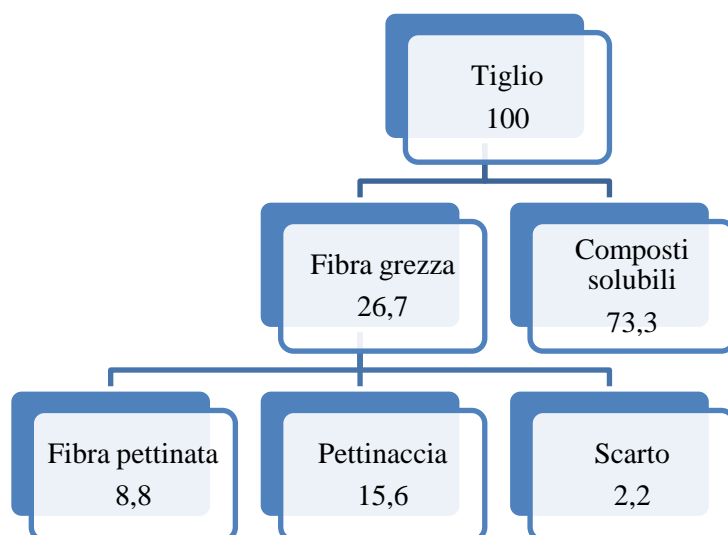


Fig.5.2 Rese medie da macerazione microbiologica con *C. felsineum* 9539

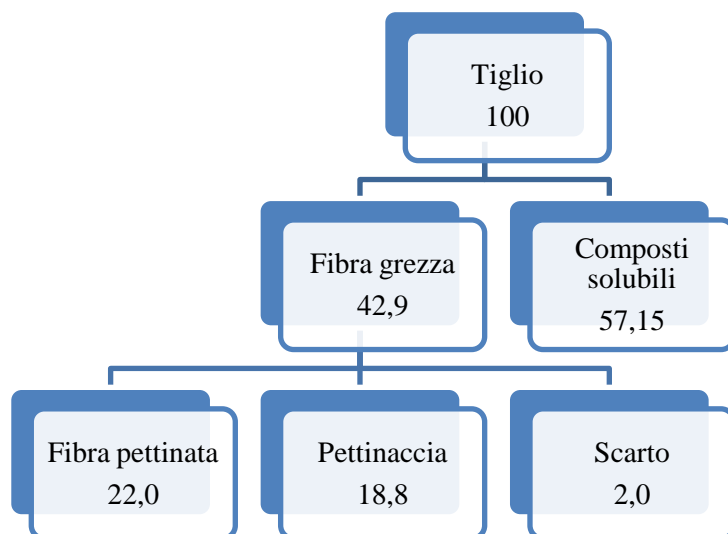


Fig.5.3 Rese medie da macerazione chimica

5.2 Analisi ottica e microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le prime analisi effettuate sulle fibre macerate sono state di tipo morfologico ed hanno riguardato l'aspetto, la consistenza e la presenza di materiali estranei, con particolare riferimento a porzioni di parenchima. I differenti campioni si presentano come masse di fili allineati, più o meno accorpati in fasci ed in colori che vanno dal marrone caffelatte al bianco sporco. La consistenza varia tra i vari campioni con gradi differenti di sofficietà e polverosità al tatto. Queste differenze derivano direttamente dal tipo di macerazione eseguita e dalla sua aggressività nei confronti delle fibre.

I risultati delle osservazioni sono riportati in Tabella 5.2.

Tab.5.2 Confronto tra campioni di fibre ottenute mediante macerazione microbica con due ceppi di *C. felsineum* (10690 e 9539) e macerazione chimica.

Campione	Aspetto	Colore	inclusioni estranee	Consistenza
<i>C. felsineum</i> 10690	ordinato, uniforme, fibre lunghe	marrone chiaro	presenti	grossolana, robusta
<i>C. felsineum</i> 9539	uniforme, fibre lunghe	marrone scuro	poco presenti	morbida, fibre sottili
Macerazione chimica	fibre lunghe raggruppate in fasci	bianco sporco	poco presenti	morbida, liscia, fibre sottili

Durante la pettinatura le fibre derivanti dalla macerazione chimica risultavano saldate in fasci difficilmente separabili, ma con poche impurità. I campioni ottenuti con macerazione microbiologica presentavano notevoli differenze: con il ceppo batterico 10690, meno attivo, le fibre appaiono più sporche (maggiori incrostazioni) e sono meno soffici, mentre i campioni trattati con il ceppo 9359 sono notevolmente più morbidi al tatto, con fibre più lunghe ma a prima vista più sottili e delicate.

Se ne deduce che il grado di bianco nel colore e la consistenza delle fibre siano proporzionali all'aggressività del trattamento utilizzato. Nelle figure 5.4, 5.5 e 5.6 è riportato l'aspetto assunto della fibre pettinate.



Fig.5.4 Fibra lunga pettinata da macerazione microbiologica con ceppo 10690



Fig.5.5 Fibra lunga pettinata da macerazione microbiologica con ceppo 9539



Fig.5.6 Fibra lunga pettinata da macerazione chimica

A seguito delle osservazioni preliminari, dai campioni sono state prelevate alcune fibre pettinate da analizzare sia al microscopio ottico (di cui non si riportano immagini) per fare un'indagine statistica sul diametro medio delle fibre, che al microscopio a scansione elettronica, per valutarne l'aspetto.

Dalla misura effettuata sulle fibre impiegate per le prove fisico-meccaniche risultano i valori riportati in Figura 5.7.

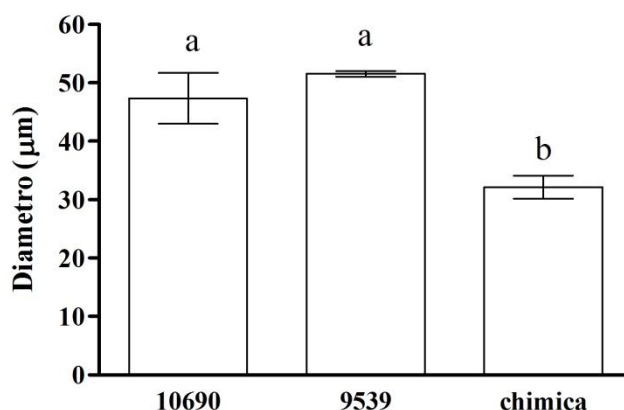


Fig.5.7 Diametro delle fibre provenienti da differenti macerazioni espresso in μm

Le fibre provenienti da macerazione microbiologica presentano un diametro medio superiore a quelle ottenute con macerazione chimica (32 μm), mentre non sono state riscontrate differenze significative tra i due ceppi di *C. felsineum* impiegati (rispettivamente 47 μm per il ceppo 10690 e 51 μm per il ceppo 9539). I diametri riscontrati per le fibre risultano in linea con quanto riportato da Munawar *et al.* (2006), che pone come diametro medio per le fibre di ramie il valore di 50 μm .

Le analisi al SEM mostrano la superficie delle fibre di ramie, composte da una singola cellula allungata in accordo con quanto già evidenziato da Ilvessalo-Pfaffli (1995). Queste si presentano lisce e uniformi, con la presenza di alcune incrostazioni disposte irregolarmente su tutta la lunghezza. I principali componenti delle incrostazioni sono la lignina e la pectina che ha funzione di cementificante intercellulare (Fan *et al.*, 2010) e che è stata allontanata, in modo più o meno efficiente, con le macerazioni. Dalla visione a minore risoluzione si nota come la fibra tenda spontaneamente ad avvolgersi su se stessa.

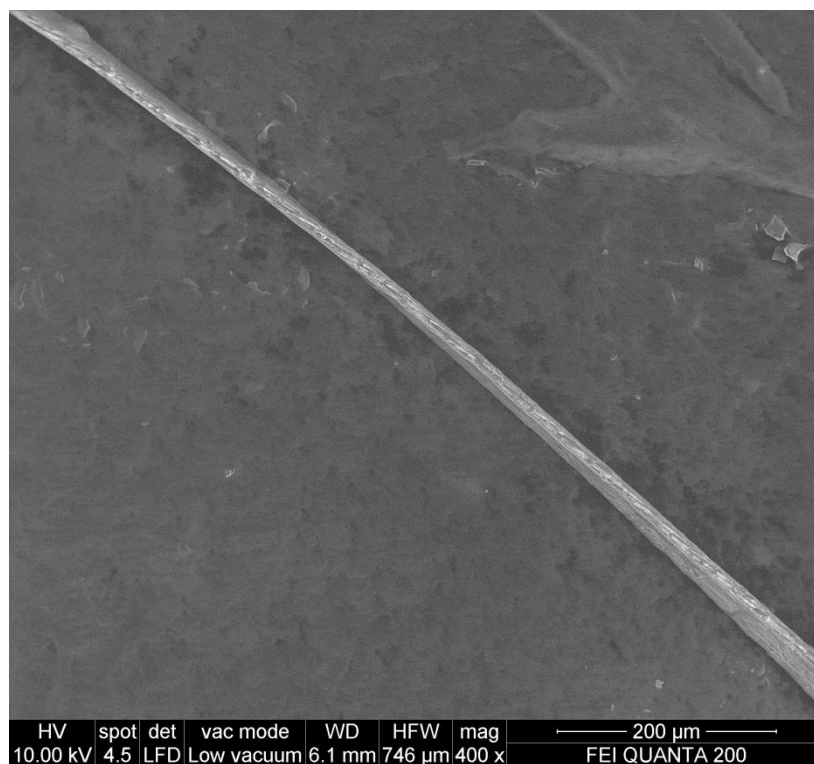


Fig.5.8 Fibra da macerazione microbiologica con ceppo 10690 che tende ad avvolgersi su se stessa

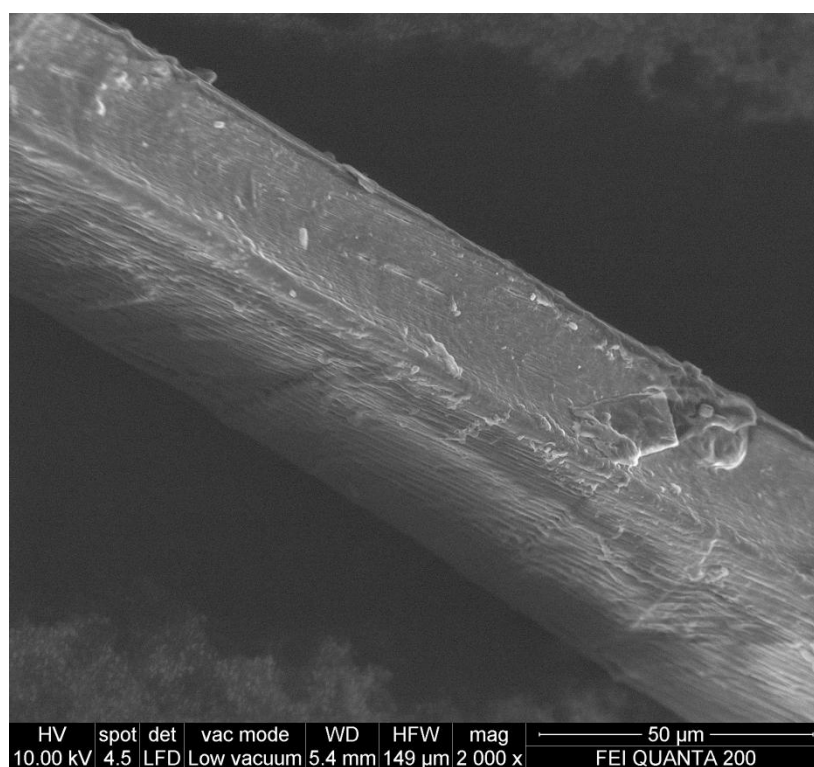


Fig.5.9 Fibra da macerazione microbiologica con ceppo 10690, dettaglio della forma concava

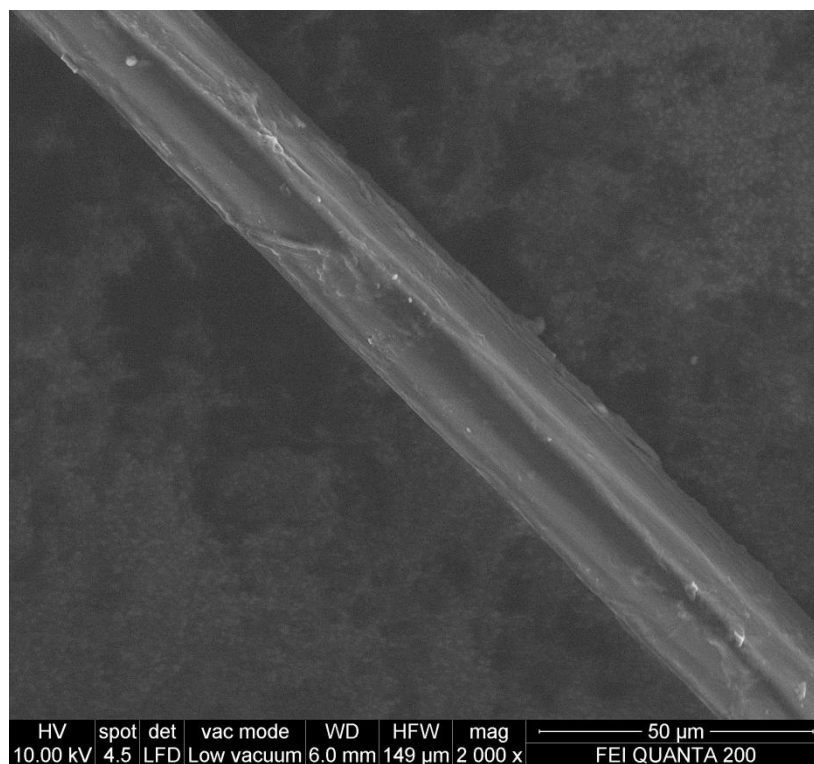


Fig.5.10 Fibra da macerazione microbiologica con ceppo 9539, la superficie appare particolarmente pulita

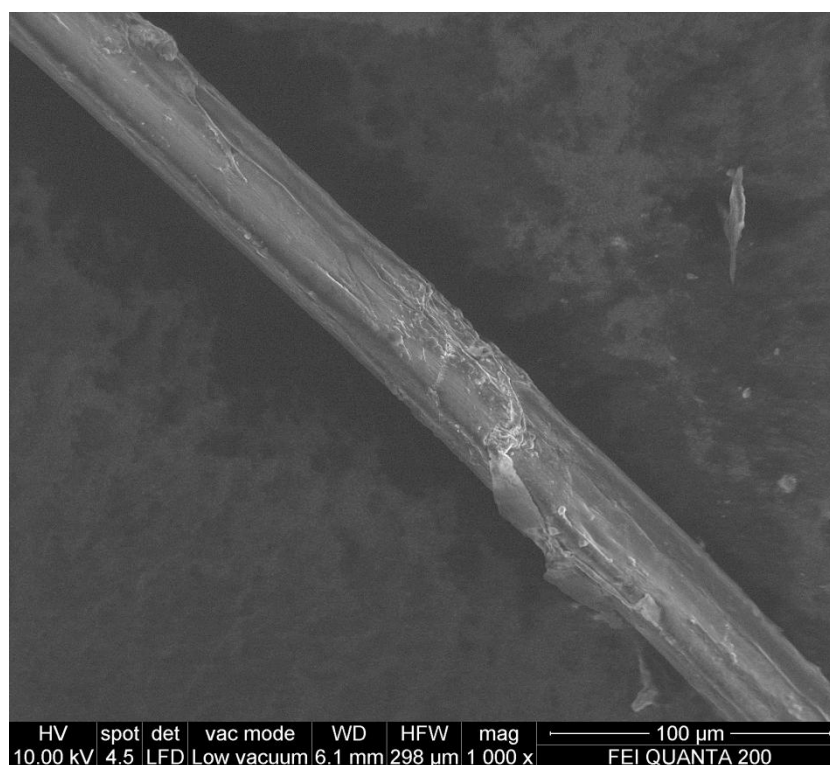


Fig.5.11 Fibra da macerazione microbiologica con ceppo 9539, incrostazioni sulla superficie probabilmente di emicellulose e lignina

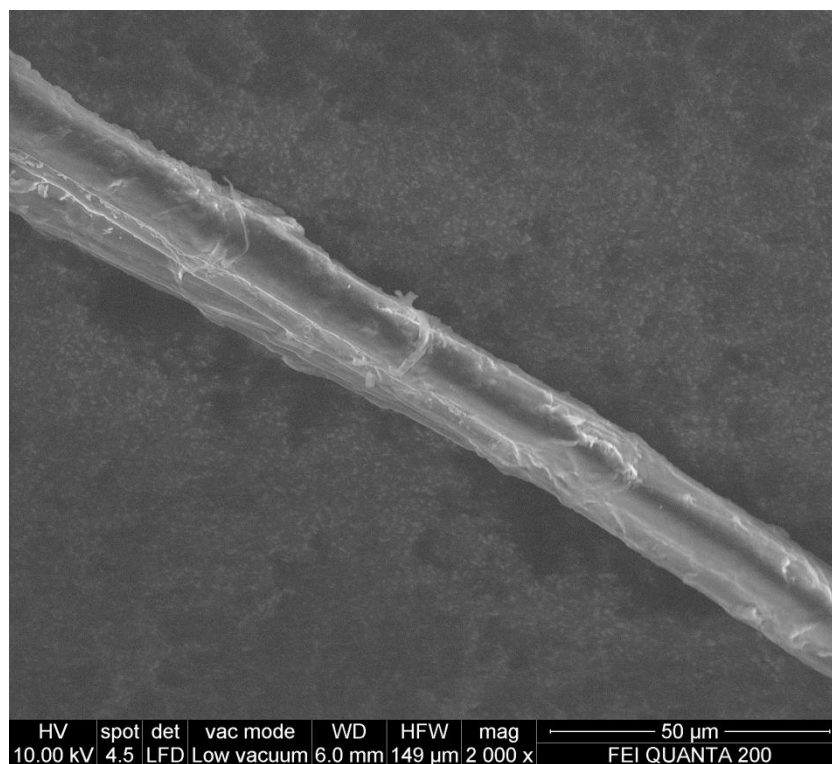


Fig.5.12 Fibra da macerazione chimica, probabile punto di saldatura tra due cellule

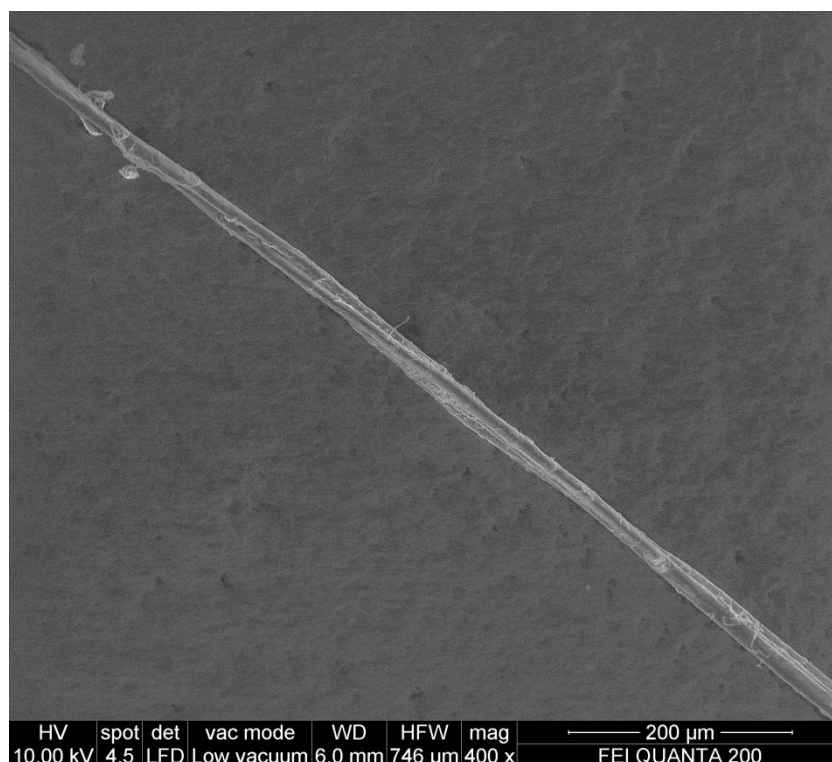


Fig.5.13 Fibra da macerazione chimica che presenta incrostazioni

Come si vede chiaramente dalle immagini, il lumen (canale centrale nel quale scorre la linfa quando la pianta è verde) appare schiacciato su se stesso, conferendo alla fibre un aspetto incavato anziché perfettamente cilindrico. Il “collassamento” del lumen è un processo

naturale che si presenta a seguito dell'essiccamento della fibra, in quanto viene a mancare la tensione interna fornita dalla presenza di acqua. Questo processo è stato riscontrato in fibre di ramie, iuta e cotone (Heyn, 1966).

Le immagini delle fibre macerate presentate precedentemente sono state confrontate con immagini di fibre non macerate (Figura 5.14 e Figura 5.15) realizzate precedentemente per una tesi di laurea svolta nel nostro dipartimento nel 2002 (Toloni, 2002).

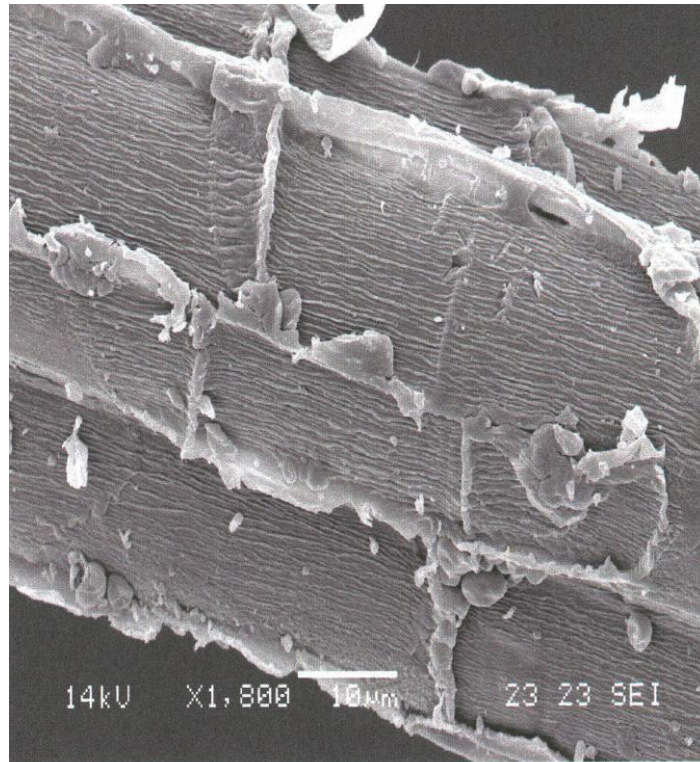


Fig.5.14 Fibre su cui non è stato eseguito alcun trattamento di *degumming*

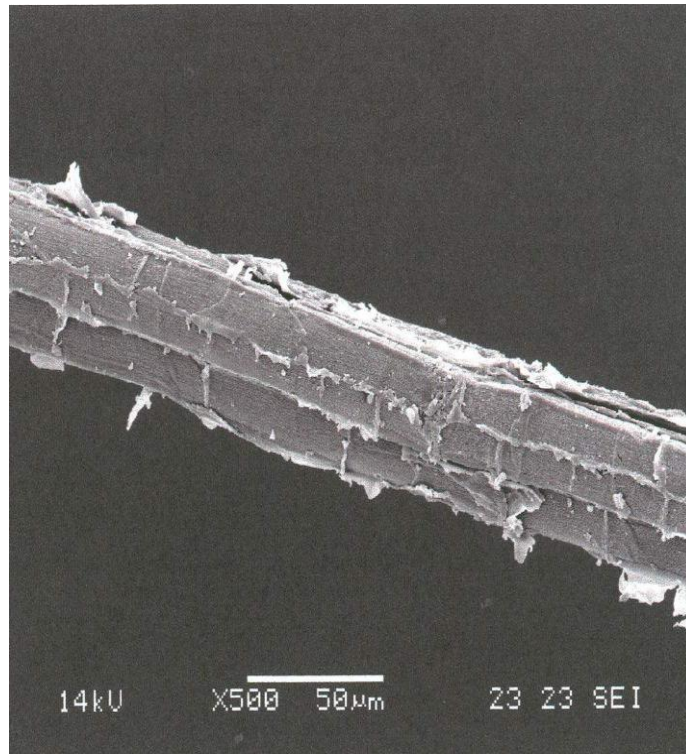


Fig.5.15 Fibre non macerate che presentano incrostazioni

Le fibre, prima di subire qualsiasi procedimento di *degumming*, si presentano riunite tra loro in fasci, con molte incrostazioni sulla superficie dovute a residui di lamella mediana e tessuti parenchimatici. Dal confronto è possibile notare come la macerazione, sia eseguita con metodologia chimica che con l'impiego di *C. fellsineum*, restituisca fibre singole, dalla superficie liscia e quasi completamente priva delle incrostazioni.

5.3 Analisi chimica delle fibre

L'analisi della composizione in cellulosa, emicellulose e lignina delle fibre pettinate è stata eseguita con metodo Van Soest mentre il contenuto di ceneri è stato misurato con metodo TAPPI T 211 om-12. I valori sono riportati in Tabella 5.3.

Tab.5.3 Valori medi (\pm deviazione standard) del contenuto di cellulosa, emicellulose, lignina e ceneri di fibre provenienti da differenti macerazioni, valori seguiti da lettere uguali non sono significativamente differenti

Macerazione	Cellulosa	Emicellulose	Lignina	Ceneri
10690	84,67 \pm 0,40 b	5,93 \pm 0,54 a	1,84 \pm 0,48 a	1,71 \pm 0,08 c
9539	81,29 \pm 0,94 c	5,74 \pm 0,14 a	2,36 \pm 0,43 a	3,07 \pm 0,14 b
Chimica	87,49 \pm 0,88 a	1,50 \pm 0,68 b	0,61 \pm 0,19 b	4,16 \pm 0,70 a
Significatività	*	**	*	***

Dai risultati ottenuti è possibile osservare come il tipo di macerazione abbia influenzato significativamente la composizione chimica.

La macerazione chimica ha fornito risultati compatibili con quanto riportato in letteratura. Nello specifico, il *degumming* chimico eseguito da Bhattacharya (*et al.*, 2007) con una soluzione di NaOH al 2%, ha presentato un contenuto residuo in gomme del 3,35 % (su peso fresco).

Per le macerazioni microbiologiche non è stato possibile effettuare un confronto diretto con la letteratura poiché non sono stati presenti studi sull'impiego di ceppi di *Clostridium felsineum* su ramiè. Da una macerazione microbiologica condotta da Paul e Bhattacharyya (1979) impiegando colture miste di batteri, sono stati ottenuti residui di incrostazioni (emicellulose e lignina) del 15%. Questo lascia presupporre una maggiore azione di *C. felsineum* rispetto ad altri microrganismi, probabilmente grazie alla elevata presenza di enzimi pectinolitici (Di Candilo *et al.*, 2000). Studi precedenti condotti su ginestra (Martelli, 1999) utilizzando i medesimi ceppi di *C. felsineum* impiegati in questo studio, hanno messo in evidenza come i microrganismi siano particolarmente attivi nella rimozione delle emicellulose. Nello specifico, i due ceppi microbici impiegati su ginestra, non hanno presentato differenze significative tra loro nella rimozione di emicellulose e lignina confermando quanto valutato anche su ramiè.

Le fibre provenienti da macerazione chimica presentano il più alto contenuto percentuale in cellulosa. Nella rimozione delle emicellulose il metodo chimico si è mostrato il più efficace, ma con un'ampia variabilità. La macerazione microbiologica eseguita con ceppo NCIMB 9539 ha portato ad una riduzione delle emicellulose non differente dal ceppo NCIMB 10690, anche se la minore variabilità lascia presupporre una maggiore affidabilità per l'impiego. Nella rimozione della lignina il metodo chimico risulta maggiormente efficace rispetto all'impiego dei due ceppi microbici, che non hanno presentato differenze statisticamente significative tra loro.

Il contenuto in ceneri presenta una notevole variabilità per i campioni provenienti da macerazione chimica. Il minor contenuto in ceneri è stato ottenuto dalla macerazione microbiologica con ceppo NCIMB 10690 mentre la macerazione chimica ha fornito fibre con un contenuto medio in ceneri del 4,16%.

5.4 Analisi fisico-meccaniche delle fibre

5.4.1 Rette di lavoro

Per la caratterizzazione fisico-meccanica delle fibre di ramiè si è operato come descritto nel Capitolo 4 Materiali e Metodi nella parte relativa alle analisi fisico-meccaniche. Per ogni campione di ramiè sono stati preparati un massimo di 45 provini di quattro differenti lunghezze: 10 mm, 20 mm, 30 mm e 50 mm. Ogni campione consisteva in un telaino di cartoncino che reggeva una fibra della lunghezza stabilita. Escludendo i provini non validi a causa della rottura della fibra durante il montaggio nello strumento e quelli scartati perché la fibra non era composta da un singolo filamento, le prove effettuate per ciascuna lunghezza utile di fibra sono state:

Microbiologica 10690 Replica 1

- 31 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 33 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 39 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 28 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

Microbiologica 10690 Replica 2

- 31 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 42 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 22 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 39 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

Microbiologica 9539 Replica 1

- 36 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 36 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 45 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 38 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

Microbiologica 9539 Replica 2

- 36 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 43 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 39 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 43 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

Chimica Replica 1

- 39 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 38 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 43 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 36 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

Chimica Replica 2

- 38 su 45 per la lunghezza utile di 10 mm
- 39 su 45 per la lunghezza utile di 20 mm
- 41 su 45 per la lunghezza utile di 30 mm
- 27 su 45 per la lunghezza utile di 50 mm

L'andamento delle curve sforzo-elongazione è stato di tipo lineare, quasi rettilineo, stando ad indicare un comportamento perfettamente elastico delle fibre durante la prova. Le imperfezioni del grafico sono dovute principalmente a problematiche operative come il

leggero oscillamento del provino in tensione oppure ad interazioni tra le varie componenti elementari che costituivano la fibra.

Per ciascuna serie di prove è stata creata una tabella con i campioni posti in ordine crescente rispetto al parametro σ_{rf} .

Campione Microbio 10690, Replica 1, l = 10 mm					
N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$

In cui le colonne riportano rispettivamente:

1. Numero progressivo dei campioni testati
2. Diametro della fibra espresso in micrometri
3. Resistenza alla trazione σ_{rf} espresso in MPa
4. Funzione di distribuzione cumulativa $P_n(\sigma_{rf})$ che esprime la frazione di fibre che hanno mostrato una resistenza inferiore a σ_{rf} della rispettiva riga; questo valore è ottenuto dividendo il numero del campione per il numero totale dei campioni esaminati più uno (possibile dal momento che i campioni sono stati posti in ordine crescente di resistenza alla trazione)
5. Logaritmo naturale del valore di resistenza a trazione, presente nella terza colonna, e che rappresenta l'incognita X nell'equazione 10 riportata nel Capitolo 4
6. Valore del termine $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_n(\sigma_{rf})} \right) \right] - \ln l$ calcolato usando i dati delle colonne precedenti, questo valore rappresenta l'incognita Y dell'equazione 10 riportata nel Capitolo 4.

Le tabelle ottenute nelle differenti prove sperimentali sono riportate in seguito.

Fig.5.16 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R1, $l=10\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	10,22176	0,03125	2,324519	-5,752488645
2	25	14,25115	0,0625	2,656838	-5,0430781
3	50	15,09015	0,09375	2,714042	-4,620892407
4	50	19,26704	0,125	2,958396	-4,316003771
5	50	19,88647	0,15625	2,990039	-4,075136013
6	25	22,20452	0,1875	3,100296	-3,87453762
7	50	23,31745	0,21875	3,149202	-3,701518682
8	50	24,62837	0,25	3,203899	-3,548484417
9	50	33,69163	0,28125	3,51725	-3,410515601
10	50	34,07242	0,3125	3,528488	-3,284232148
11	50	34,34055	0,34375	3,536327	-3,167200624
12	50	34,88656	0,375	3,552102	-3,057599956
13	50	35,261	0,40625	3,562778	-2,954020582
14	50	35,55326	0,4375	3,571032	-2,855337236
15	50	38,62518	0,46875	3,653904	-2,760624486
16	25	38,70544	0,5	3,65598	-2,669098014
17	25	43,94314	0,53125	3,782897	-2,580071714
18	50	44,64359	0,5625	3,798711	-2,492924419
19	50	45,92212	0,59375	3,826947	-2,407072051
20	50	47,36235	0,625	3,857828	-2,321941982
21	50	48,99934	0,65625	3,891807	-2,236946586
22	25	49,02036	0,6875	3,892236	-2,151452555
23	75	51,07416	0,71875	3,933279	-2,064741065
24	25	51,46	0,75	3,940805	-1,975950833
25	25	55,39757	0,78125	4,014536	-1,8839894
26	25	56,61662	0,8125	4,036303	-1,787383199
27	50	58,04426	0,84375	4,061206	-1,684000916
28	25	60,83877	0,875	4,108227	-1,570485725
29	75	77,98229	0,90625	4,356482	-1,44090954
30	75	98,45701	0,9375	4,58962	-1,282803652
31	50	128,9392	0,96875	4,859341	-1,059660101

$$y = 2,00488 x - 10,123$$

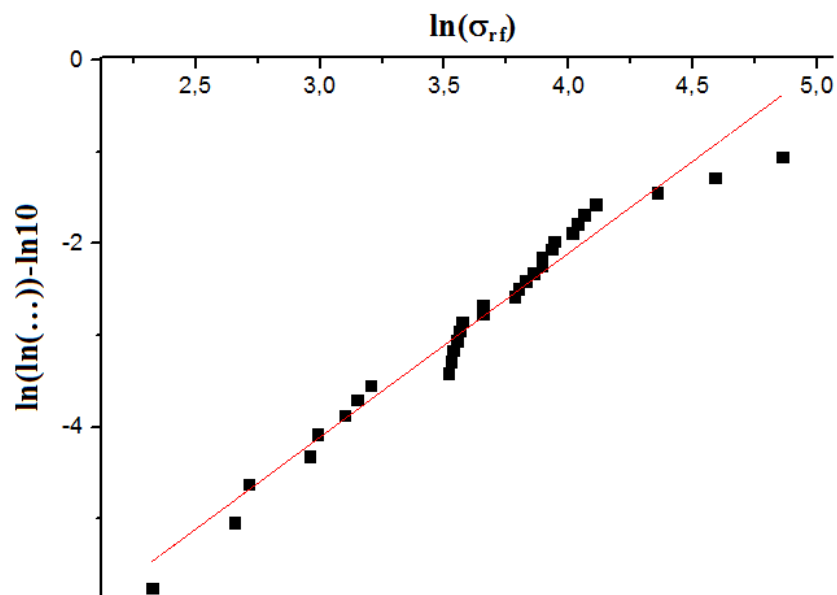


Fig.5.17 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R1, $l=20\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	75	3,840498	0,029412	1,345602	-6,5072
2	75	8,936468	0,058824	2,19014	-5,79879
3	75	10,18575	0,088235	2,32099	-5,37765
4	25	11,8109	0,117647	2,469023	-5,07387
5	50	12,58363	0,147059	2,532397	-4,83418
6	50	13,54746	0,176471	2,606199	-4,63483
7	50	16,22554	0,205882	2,786586	-4,46313
8	50	20,57702	0,235294	3,024175	-4,31152
9	50	21,17366	0,264706	3,052758	-4,17506
10	50	21,35675	0,294118	3,061368	-4,0504
11	50	22,98802	0,323529	3,134973	-3,93512
12	50	23,51313	0,352941	3,157559	-3,82741
13	50	25,62385	0,382353	3,243523	-3,72588
14	50	26,44139	0,411765	3,27493	-3,62943
15	50	28,27538	0,441176	3,341991	-3,53715
16	50	29,08948	0,470588	3,370377	-3,44831
17	50	29,10201	0,5	3,370807	-3,36225
18	50	31,5772	0,529412	3,452435	-3,2784
19	50	31,7134	0,558824	3,456739	-3,19625
20	75	35,43177	0,588235	3,567609	-3,1153
21	75	37,6808	0,617647	3,629151	-3,03509
22	50	38,43157	0,647059	3,648879	-2,95511
23	50	43,28601	0,676471	3,76783	-2,87487
24	75	45,08456	0,705882	3,80854	-2,79379
25	50	48,25814	0,735294	3,876564	-2,7112
26	75	50,53738	0,764706	3,922713	-2,6263
27	50	50,63106	0,794118	3,924565	-2,53802
28	50	53,45628	0,823529	3,978864	-2,44495
29	75	56,09444	0,852941	4,027037	-2,34501
30	50	57,07402	0,882353	4,044349	-2,2349
31	75	57,34963	0,911765	4,049166	-2,10877
32	50	78,76827	0,941176	4,36651	-1,95432
33	50	106,5697	0,970588	4,668799	-1,73547

$$y = 1,63628 x - 9,0122$$

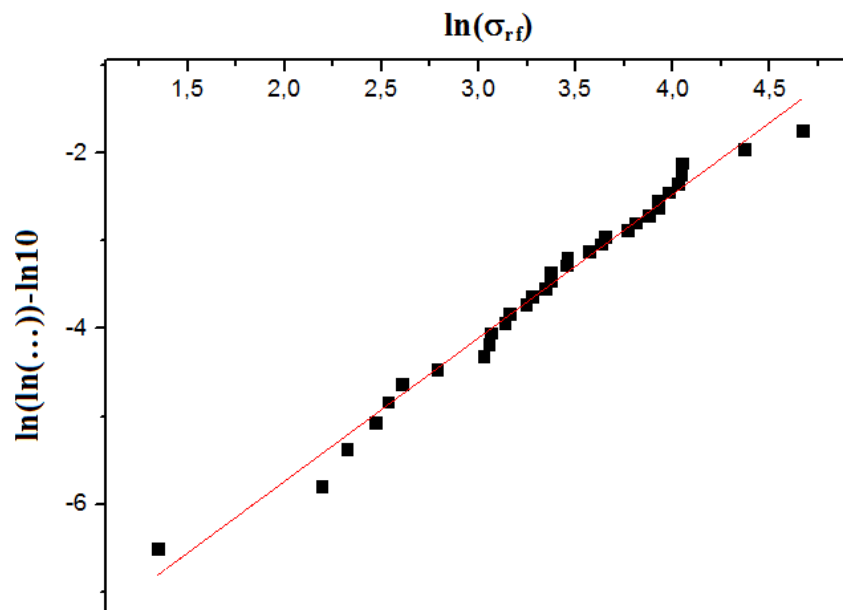


Fig.5.18 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R1, $l=30\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	1,81788	0,025	0,597671	-7,07744
2	50	4,02975	0,05	1,393704	-6,37139
3	50	4,188589	0,075	1,432364	-5,95274
4	50	5,720345	0,1	1,744029	-5,65156
5	50	6,203593	0,125	1,825129	-5,41462
6	50	8,405999	0,15	2,128946	-5,21816
7	50	9,460292	0,175	2,247103	-5,04952
8	50	9,647928	0,2	2,266743	-4,90114
9	50	10,42502	0,225	2,344208	-4,76811
10	50	10,87804	0,25	2,386746	-4,6471
11	50	11,60957	0,275	2,45183	-4,5357
12	50	13,19175	0,3	2,579592	-4,43213
13	50	13,86491	0,325	2,629362	-4,33503
14	50	13,91186	0,35	2,632742	-4,24335
15	50	14,28827	0,375	2,659439	-4,15621
16	50	15,10362	0,4	2,714935	-4,07292
17	50	15,32609	0,425	2,729556	-3,9929
18	50	17,52446	0,45	2,863598	-3,91563
19	50	18,69475	0,475	2,928243	-3,8407
20	50	21,29308	0,5	3,058382	-3,76771
21	50	21,66165	0,525	3,075544	-3,69632
22	50	21,88302	0,55	3,085711	-3,62621
23	50	22,65922	0,575	3,120567	-3,55707
24	50	23,04477	0,6	3,137439	-3,48862
25	50	23,38765	0,625	3,152208	-3,42055
26	50	25,5228	0,65	3,239572	-3,35258
27	50	25,85433	0,675	3,252478	-3,28437
28	50	26,21476	0,7	3,266322	-3,21557
29	75	26,6141	0,725	3,281441	-3,14579
30	50	27,75902	0,75	3,323561	-3,07456
31	50	29,80087	0,775	3,394538	-3,00131
32	50	33,82201	0,8	3,521112	-2,92531
33	50	36,85892	0,825	3,607098	-2,84561
34	50	45,22201	0,85	3,811584	-2,76086
35	50	49,51859	0,875	3,902348	-2,6691
36	50	57,25037	0,9	4,047434	-2,56716
37	50	70,71669	0,925	4,258682	-2,44944
38	50	70,81554	0,95	4,260079	-2,30401
39	75	88,86026	0,975	4,487065	-2,09587

$$y = 1,37341 x - 7,9179$$

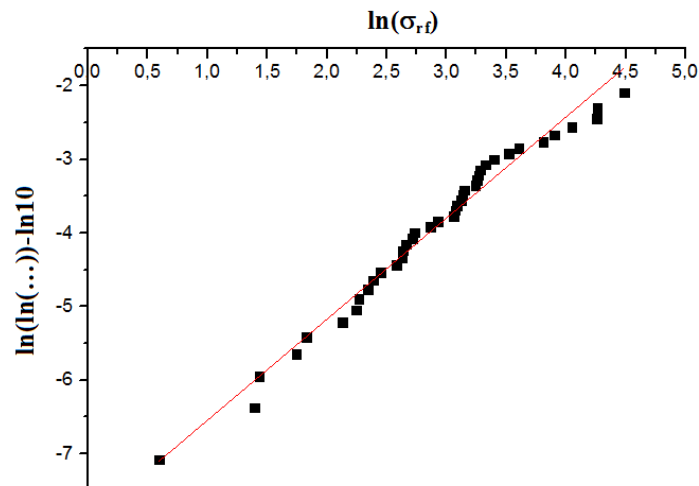


Fig.5.19 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R1, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	3,838882	0,034483	1,345181	-7,26182
2	50	5,708284	0,068966	1,741918	-6,55065
3	50	6,178827	0,103448	1,821129	-6,1266
4	50	8,833428	0,137931	2,178543	-5,81973
5	50	10,38305	0,172414	2,340175	-5,57675
6	50	10,54998	0,206897	2,356124	-5,3739
7	50	10,58439	0,241379	2,35938	-5,19846
8	75	11,34562	0,275862	2,428832	-5,04283
9	50	11,53818	0,310345	2,445661	-4,90206
10	50	12,02079	0,344828	2,486638	-4,77274
11	50	12,21155	0,37931	2,502383	-4,65242
12	50	12,9433	0,413793	2,560578	-4,53923
13	50	17,20214	0,448276	2,845034	-4,43171
14	50	19,30568	0,482759	2,960399	-4,32868
15	75	19,58581	0,517241	2,974805	-4,22915
16	50	19,75881	0,551724	2,9836	-4,13224
17	50	20,61039	0,586207	3,025795	-4,03715
18	50	22,30071	0,62069	3,104618	-3,9431
19	75	24,64735	0,655172	3,20467	-3,84932
20	50	24,72889	0,689655	3,207972	-3,75496
21	50	25,30352	0,724138	3,230944	-3,65905
22	75	35,6233	0,758621	3,573	-3,56039
23	50	37,69415	0,793103	3,629505	-3,45743
24	50	40,78658	0,827586	3,708353	-3,34793
25	75	42,75525	0,862069	3,755492	-3,22842
26	50	46,4035	0,896552	3,837375	-3,09282
27	50	47,95698	0,931034	3,870304	-2,92839
28	50	60,9714	0,965517	4,110405	-2,69791

$$y = 1,57649 x - 8,9836$$

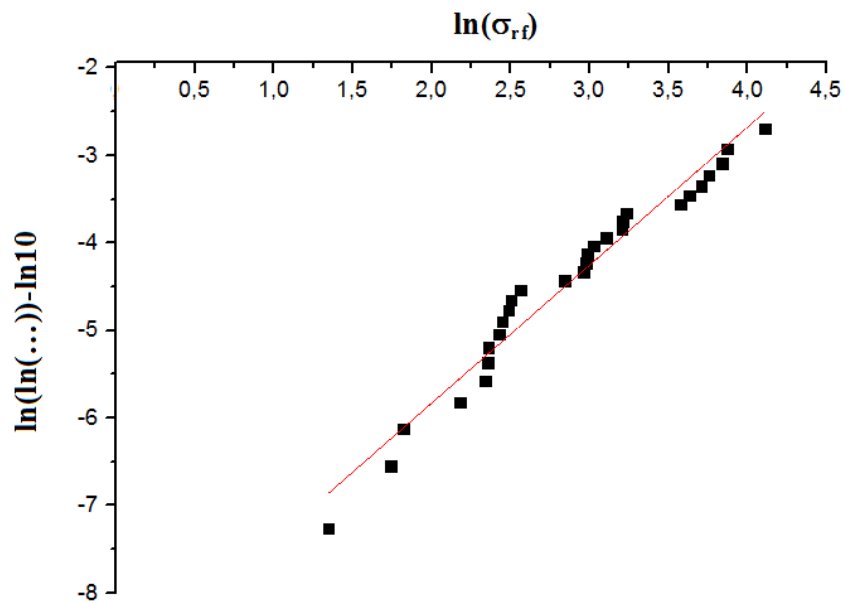


Fig.5.20 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R2, $l=10\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	6,5886	0,03125	1,885341	-5,752488645
2	50	21,01602	0,0625	3,045285	-5,0430781
3	25	24,28449	0,09375	3,189838	-4,620892407
4	25	28,84586	0,125	3,361966	-4,316003771
5	50	29,78238	0,15625	3,393917	-4,075136013
6	50	34,73533	0,1875	3,547757	-3,87453762
7	50	35,4846	0,21875	3,569099	-3,701518682
8	25	35,70503	0,25	3,575292	-3,548484417
9	25	36,8231	0,28125	3,606125	-3,410515601
10	50	44,53167	0,3125	3,796201	-3,284232148
11	25	50,57277	0,34375	3,923413	-3,167200624
12	25	54,58543	0,375	3,999767	-3,057599956
13	25	55,68443	0,40625	4,019701	-2,954020582
14	50	56,97372	0,4375	4,04259	-2,855337236
15	25	60,64466	0,46875	4,105032	-2,760624486
16	25	61,45114	0,5	4,118242	-2,669098014
17	50	66,02332	0,53125	4,190008	-2,580071714
18	50	67,31381	0,5625	4,209365	-2,492924419
19	25	68,02447	0,59375	4,219868	-2,407072051
20	50	80,51006	0,625	4,388382	-2,321941982
21	50	81,98091	0,65625	4,406486	-2,236946586
22	50	86,48693	0,6875	4,459993	-2,151452555
23	25	95,09274	0,71875	4,554853	-2,064741065
24	50	96,9346	0,75	4,574036	-1,975950833
25	50	101,0827	0,78125	4,615939	-1,8839894
26	25	115,5515	0,8125	4,749717	-1,787383199
27	50	125,3276	0,84375	4,830931	-1,684000916
28	50	140,7668	0,875	4,947105	-1,570485725
29	25	141,2501	0,90625	4,950532	-1,44090954
30	50	151,82	0,9375	5,022696	-1,282803652
31	25	152,6243	0,96875	5,02798	-1,059660101

$$y = 1,61905 x - 9,4374$$

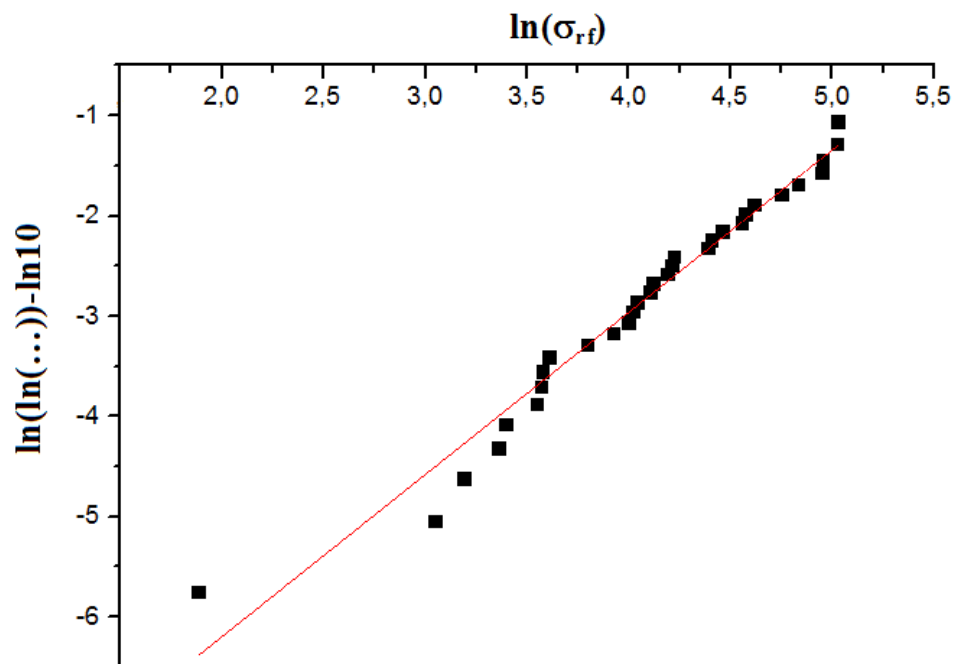


Fig.5.21 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R2, $l=20\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	6,491779	0,023256	1,870537	-6,74519
2	50	12,13388	0,046512	2,496002	-6,04007
3	50	12,35565	0,069767	2,514113	-5,62238
4	50	13,86369	0,093023	2,629273	-5,32222
5	25	15,36616	0,116279	2,732168	-5,08632
6	75	15,88963	0,139535	2,765667	-4,89097
7	25	16,0511	0,162791	2,775777	-4,7235
8	25	16,33751	0,186047	2,793464	-4,57633
9	50	17,46387	0,209302	2,860134	-4,44458
10	50	17,65685	0,232558	2,871124	-4,32492
11	25	18,05478	0,255814	2,893411	-4,21494
12	25	18,95635	0,27907	2,942139	-4,11288
13	25	19,50605	0,302326	2,970725	-4,01738
14	25	20,35557	0,325581	3,013355	-3,92738
15	50	20,76466	0,348837	3,033253	-3,84204
16	25	22,75028	0,372093	3,124578	-3,76067
17	25	23,36862	0,395349	3,151394	-3,68269
18	25	25,71234	0,418605	3,246971	-3,60762
19	25	32,02084	0,44186	3,466387	-3,53505
20	25	32,14635	0,465116	3,470299	-3,46461
21	25	32,16237	0,488372	3,470797	-3,39597
22	25	32,51424	0,511628	3,481678	-3,32886
23	25	33,61247	0,534884	3,514897	-3,263
24	25	34,75256	0,55814	3,548253	-3,19814
25	25	35,41075	0,581395	3,567015	-3,13404
26	25	35,77702	0,604651	3,577306	-3,07047
27	50	37,06154	0,627907	3,61258	-3,00719
28	25	40,21228	0,651163	3,694172	-2,94395
29	25	42,56772	0,674419	3,751096	-2,88049
30	50	56,44064	0,697674	4,033189	-2,81654
31	50	64,04722	0,72093	4,159621	-2,75177
32	25	66,42242	0,744186	4,196035	-2,68582
33	25	70,36477	0,767442	4,253693	-2,61824
34	25	74,8493	0,790698	4,315477	-2,5485
35	50	77,81554	0,813953	4,354341	-2,47589
36	25	79,31399	0,837209	4,373415	-2,39949
37	50	80,87153	0,860465	4,392862	-2,31798
38	50	88,55835	0,883721	4,483662	-2,22945
39	50	90,03325	0,906977	4,500179	-2,13077
40	25	92,62125	0,930233	4,528519	-2,01643
41	25	102,5226	0,953488	4,630083	-1,87469
42	50	125,4905	0,976744	4,83223	-1,67099

$$y = 1,55489 x - 8,97861$$

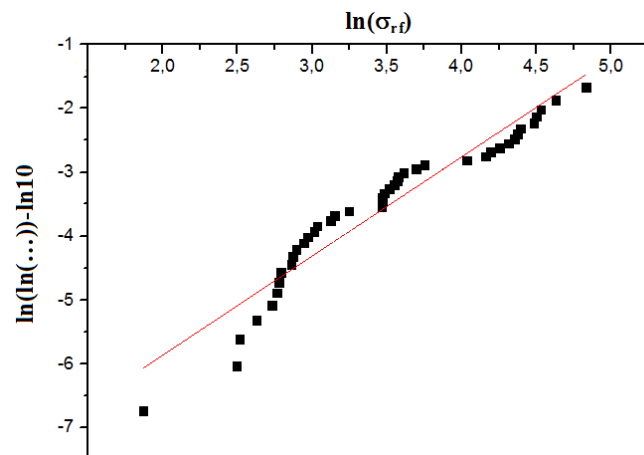


Fig.5.22 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R2, $l=30mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	9,652843	0,043478	2,267252	-6,51455
2	50	10,04104	0,086957	2,306681	-5,7984
3	50	13,20808	0,130435	2,580829	-5,36901
4	50	13,42727	0,173913	2,597288	-5,05639
5	50	14,78186	0,217391	2,693401	-4,80719
6	50	15,05237	0,26087	2,711536	-4,5976
7	50	15,65433	0,304348	2,750747	-4,41481
8	50	18,02462	0,347826	2,891739	-4,25113
9	50	18,06075	0,391304	2,893741	-4,1015
10	50	19,48979	0,434783	2,969891	-3,96236
11	50	21,39731	0,478261	3,063265	-3,83108
12	50	25,34561	0,521739	3,232606	-3,70555
13	50	27,68806	0,565217	3,321001	-3,58403
14	50	34,44734	0,608696	3,539432	-3,46492
15	50	38,90778	0,652174	3,661194	-3,34666
16	50	40,77061	0,695652	3,707961	-3,22759
17	50	47,64327	0,73913	3,863741	-3,10574
18	50	48,15998	0,782609	3,874528	-2,97851
19	50	48,88322	0,826087	3,889434	-2,84204
20	50	50,09028	0,869565	3,913827	-2,68978
21	50	83,91102	0,913043	4,429757	-2,50824
22	50	98,04754	0,956522	4,585452	-2,25841

$$y = 1,57568 x - 9,0665$$

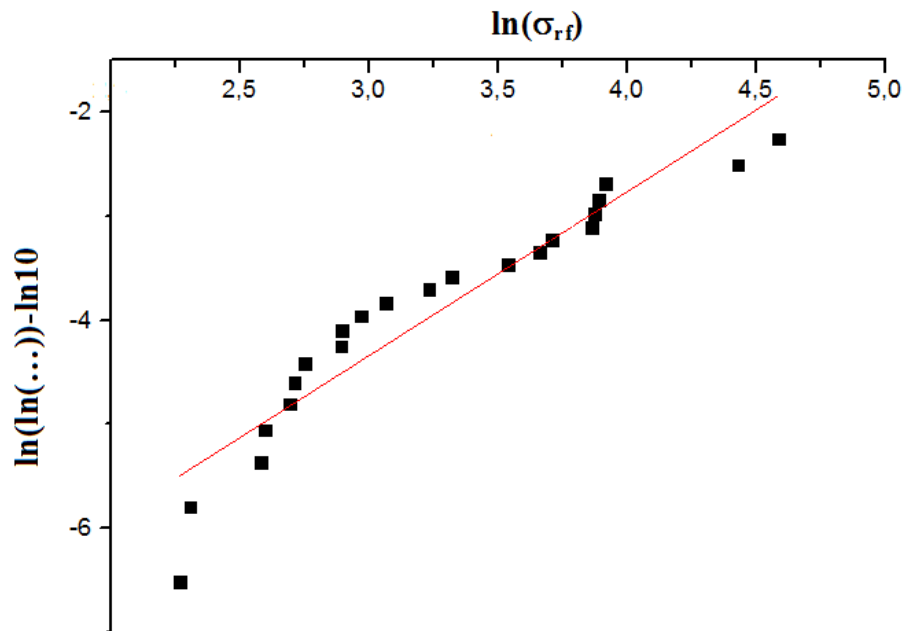


Fig.5.23 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 10690 R2, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	5,323269	0,025	1,672088	-7,58827
2	50	6,352617	0,05	1,848867	-6,88222
3	50	9,028843	0,075	2,200424	-6,46356
4	50	9,365471	0,1	2,23703	-6,16239
5	50	11,50733	0,125	2,442984	-5,92544
6	50	12,89399	0,15	2,556762	-5,72898
7	75	13,17984	0,175	2,578688	-5,56035
8	50	14,96021	0,2	2,705394	-5,41196
9	25	15,44873	0,225	2,737527	-5,27894
10	50	16,32563	0,25	2,792736	-5,15792
11	50	16,9935	0,275	2,832831	-5,04652
12	50	17,80686	0,3	2,879584	-4,94295
13	50	19,29908	0,325	2,960057	-4,84586
14	75	19,30138	0,35	2,960177	-4,75417
15	75	19,79732	0,375	2,985547	-4,66704
16	75	21,26035	0,4	3,056844	-4,58375
17	50	22,09474	0,425	3,095339	-4,50372
18	75	23,9208	0,45	3,174748	-4,42646
19	50	25,23874	0,475	3,22838	-4,35153
20	50	27,21002	0,5	3,303585	-4,27854
21	50	27,23698	0,525	3,304575	-4,20715
22	75	27,31188	0,55	3,307322	-4,13703
23	75	29,04644	0,575	3,368896	-4,0679
24	75	30,61269	0,6	3,421415	-3,99944
25	50	31,76213	0,625	3,458275	-3,93138
26	50	33,98172	0,65	3,525823	-3,8634
27	50	34,15701	0,675	3,530968	-3,79519
28	50	35,77434	0,7	3,577231	-3,7264
29	50	37,39661	0,725	3,62158	-3,65662
30	50	37,7493	0,75	3,630967	-3,58539
31	50	37,98862	0,775	3,637287	-3,51214
32	50	40,39432	0,8	3,698689	-3,43614
33	50	40,58631	0,825	3,703431	-3,35643
34	50	45,09522	0,85	3,808776	-3,27169
35	50	46,91874	0,875	3,848417	-3,17992
36	75	51,50448	0,9	3,941669	-3,07799
37	50	52,26602	0,925	3,956347	-2,96026
38	50	61,89349	0,95	4,125415	-2,81483
39	50	82,85593	0,975	4,417103	-2,6067

$$y = 1,8684 x - 10,402$$

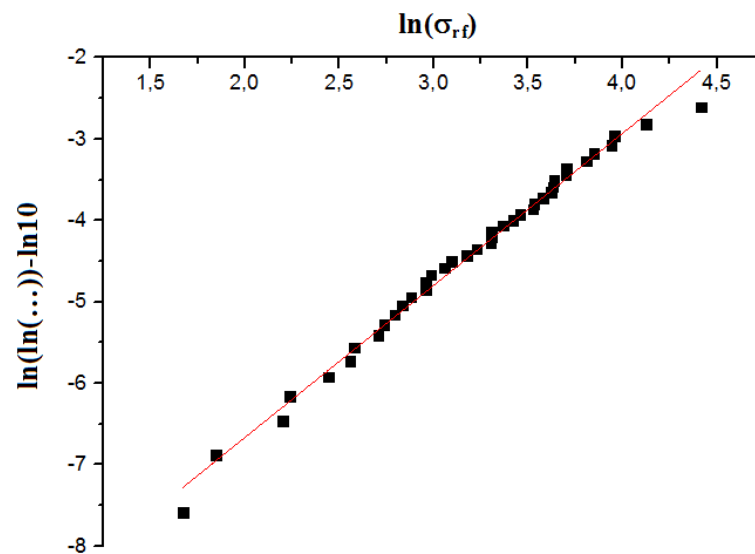


Fig.5.24 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R1, $l=10\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	16,69816	0,027027	2,815299	-5,89983
2	25	19,7051	0,054054	2,980877	-5,1927
3	50	22,82606	0,081081	3,127903	-4,77291
4	75	24,59046	0,108108	3,202359	-4,47055
5	50	31,27604	0,135135	3,442852	-4,23235
6	50	32,78303	0,162162	3,489911	-4,03458
7	50	32,87113	0,189189	3,492595	-3,86456
8	50	34,25547	0,216216	3,533846	-3,71472
9	50	34,61411	0,243243	3,544262	-3,58016
10	50	36,86873	0,27027	3,607364	-3,45751
11	50	40,13378	0,297297	3,692218	-3,34438
12	50	42,49813	0,324324	3,74946	-3,23897
13	50	44,61845	0,351351	3,798148	-3,13992
14	25	44,86931	0,378378	3,803754	-3,04613
15	50	48,9273	0,405405	3,890336	-2,95675
16	50	49,33466	0,432432	3,898627	-2,87105
17	50	49,36517	0,459459	3,899245	-2,78842
18	50	51,75576	0,486486	3,946536	-2,70833
19	50	52,57757	0,513514	3,96229	-2,63033
20	50	56,01086	0,540541	4,025546	-2,55399
21	50	57,10875	0,567568	4,044957	-2,47893
22	50	60,17831	0,594595	4,097312	-2,40476
23	50	60,65741	0,621622	4,105242	-2,33113
24	50	63,0506	0,648649	4,143938	-2,25764
25	50	65,2576	0,675676	4,178342	-2,1839
26	50	66,71999	0,702703	4,200505	-2,10947
27	50	69,36908	0,72973	4,239441	-2,03383
28	75	81,66743	0,756757	4,402655	-1,95638
29	50	85,96246	0,783784	4,453911	-1,87635
30	50	87,12913	0,810811	4,467391	-1,79276
31	50	91,45767	0,837838	4,515876	-1,70421
32	50	92,97019	0,864865	4,532279	-1,6087
33	50	114,7944	0,891892	4,743143	-1,503
34	50	122,9145	0,918919	4,811489	-1,38138
35	75	135,0767	0,945946	4,905843	-1,23177
36	75	168,1121	0,972973	5,124631	-1,01862

$$y = 2,09279 x - 11,1491$$

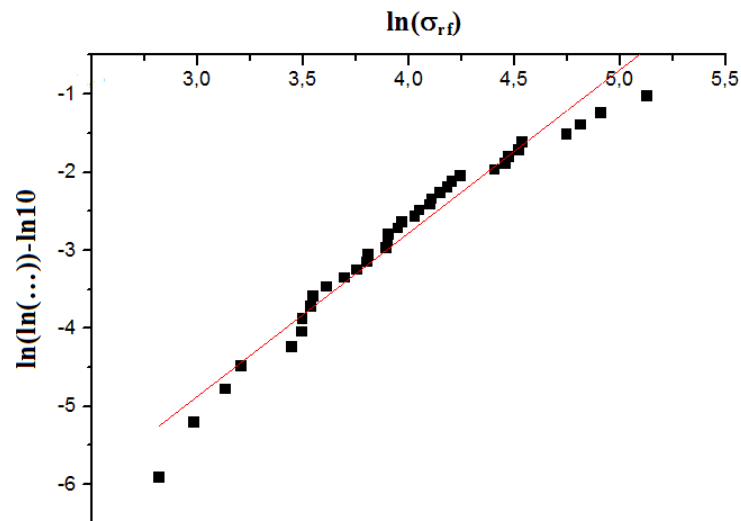


Fig.5.25 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R1, $l=20\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{\text{rf}})$	$\ln(\sigma_{\text{rf}})$	$\ln(\ln(\dots))-\ln 10$
1	50	8,988397	0,027027	2,195935	-6,59298
2	75	11,92559	0,054054	2,478686	-5,88585
3	50	14,5542	0,081081	2,677879	-5,46606
4	50	15,2619	0,108108	2,72536	-5,1637
5	50	16,56318	0,135135	2,807182	-4,9255
6	50	17,3752	0,162162	2,855044	-4,72773
7	50	17,57242	0,189189	2,866331	-4,55771
8	50	17,79299	0,216216	2,878804	-4,40787
9	50	18,32053	0,243243	2,908022	-4,2733
10	50	19,15065	0,27027	2,952337	-4,15066
11	50	21,38452	0,297297	3,062667	-4,03753
12	50	22,05212	0,324324	3,093409	-3,93212
13	50	25,97407	0,351351	3,257099	-3,83306
14	50	27,59655	0,378378	3,317691	-3,73928
15	50	27,99049	0,405405	3,331865	-3,6499
16	50	30,06702	0,432432	3,403429	-3,56419
17	25	32,05553	0,459459	3,46747	-3,48156
18	50	32,77409	0,486486	3,489638	-3,40148
19	75	34,44902	0,513514	3,53948	-3,32348
20	50	36,0357	0,540541	3,58451	-3,24714
21	50	38,86548	0,567568	3,660107	-3,17208
22	50	40,49078	0,594595	3,701074	-3,09791
23	50	44,28836	0,621622	3,790722	-3,02428
24	75	46,01349	0,648649	3,828935	-2,95079
25	50	46,81768	0,675676	3,846261	-2,87705
26	50	46,96732	0,702703	3,849452	-2,80262
27	50	51,87933	0,72973	3,948921	-2,72698
28	50	52,58063	0,756757	3,962348	-2,64953
29	50	55,88113	0,783784	4,023227	-2,5695
30	75	63,80621	0,810811	4,15585	-2,4859
31	50	64,85683	0,837838	4,172182	-2,39736
32	50	71,87171	0,864865	4,274883	-2,30185
33	50	74,58597	0,891892	4,311952	-2,19614
34	50	75,01652	0,918919	4,317708	-2,07453
35	50	86,96596	0,945946	4,465517	-1,92491
36	50	98,90923	0,972973	4,594203	-1,71177

$$y = 1,8465 x - 9,98908$$

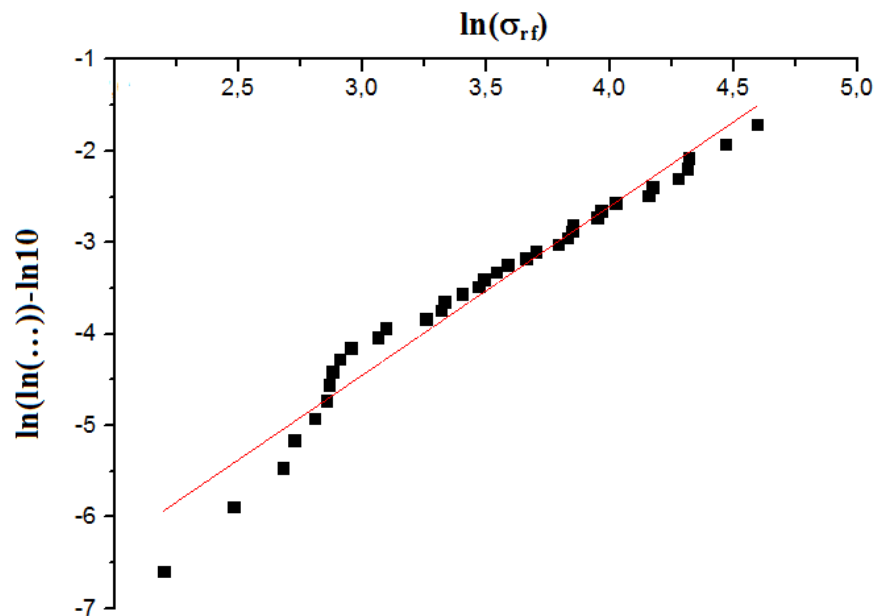


Fig.5.26 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R1, $l=30mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	6,546601	0,021739	1,878946	-7,21887
2	50	7,80482	0,043478	2,054741	-6,51455
3	50	8,091478	0,065217	2,090811	-6,0977
4	62,5	12,57658	0,086957	2,531836	-5,7984
5	50	13,39349	0,108696	2,594768	-5,56342
6	50	14,05737	0,130435	2,643147	-5,36901
7	50	14,35343	0,152174	2,663989	-5,20252
8	62,5	14,96595	0,173913	2,705778	-5,05639
9	50	16,19907	0,195652	2,784954	-4,92573
10	50	16,35329	0,217391	2,794429	-4,80719
11	50	16,67183	0,23913	2,81372	-4,69841
12	50	16,80163	0,26087	2,821476	-4,5976
13	50	19,56763	0,282609	2,973877	-4,50341
14	50	20,26232	0,304348	3,008763	-4,41481
15	50	20,96756	0,326087	3,042977	-4,33094
16	50	21,16873	0,347826	3,052525	-4,25113
17	62,5	22,92978	0,369565	3,132437	-4,17481
18	50	24,48876	0,391304	3,198214	-4,1015
19	50	24,74591	0,413043	3,20866	-4,0308
20	50	27,09486	0,434783	3,299344	-3,96236
21	50	27,31425	0,456522	3,307408	-3,89588
22	50	27,69504	0,478261	3,321253	-3,83108
23	50	28,16855	0,5	3,338206	-3,76771
24	50	28,54865	0,521739	3,35161	-3,70555
25	50	28,82284	0,543478	3,361168	-3,64439
26	50	30,92913	0,565217	3,431698	-3,58403
27	50	31,02149	0,586957	3,43468	-3,52427
28	62,5	31,07155	0,608696	3,436293	-3,46492
29	50	34,88762	0,630435	3,552132	-3,40578
30	50	36,15505	0,652174	3,587817	-3,34666
31	50	36,35404	0,673913	3,593305	-3,28734
32	50	36,61003	0,695652	3,600322	-3,22759
33	50	36,9583	0,717391	3,60979	-3,16716
34	62,5	37,88322	0,73913	3,634508	-3,10574
35	50	38,37021	0,76087	3,647281	-3,043
36	50	39,87597	0,782609	3,685774	-2,97851
37	50	41,99364	0,804348	3,737518	-2,91175
38	50	42,4953	0,826087	3,749394	-2,84204
39	50	43,40682	0,847826	3,770617	-2,76847
40	50	45,95858	0,869565	3,827741	-2,68978
41	50	48,97545	0,891304	3,891319	-2,60405
42	62,5	50,0697	0,913043	3,913416	-2,50824
43	50	54,60999	0,934783	4,000217	-2,39689
44	50	54,64715	0,956522	4,000897	-2,25841
45	75	87,02094	0,978261	4,466149	-2,05869

$$y = 2,09164 x - 10,759$$

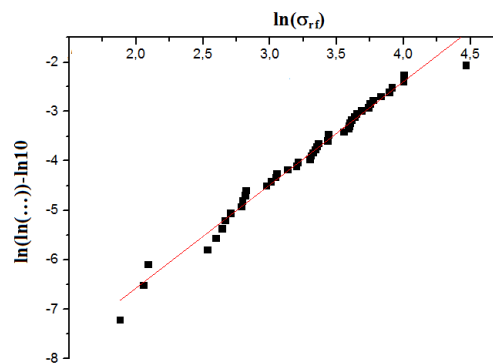


Fig.5.27 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R1, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	5,000677	0,025641	1,609573	-7,56262502
2	50	5,429077	0,051282	1,691769	-6,85623108
3	75	6,53243	0,076923	1,876779	-6,43721795
4	37,5	6,97646	0,102564	1,942542	-6,13567137
5	25	7,095426	0,128205	1,95945	-5,89833039
6	37,5	7,343341	0,153846	1,993794	-5,70146066
7	50	8,311508	0,179487	2,117641	-5,53239173
8	50	8,355877	0,205128	2,122965	-5,38355094
9	37,5	8,857993	0,230769	2,18132	-5,25004442
10	50	8,897179	0,25641	2,185734	-5,12852121
11	50	9,618691	0,282051	2,263708	-5,01658153
12	50	9,954777	0,307692	2,298053	-4,91244351
13	50	10,85	0,333333	2,384165	-4,81474346
14	50	11,63057	0,358974	2,453637	-4,72241027
15	50	13,65544	0,384615	2,614138	-4,6345829
16	50	14,52839	0,410256	2,676105	-4,5505543
17	50	15,97143	0,435897	2,770801	-4,46973203
18	62,5	16,36852	0,461538	2,79536	-4,39160967
19	50	16,89025	0,487179	2,826736	-4,31574557
20	50	16,97742	0,512821	2,831884	-4,24174633
21	62,5	17,86386	0,538462	2,882779	-4,16925361
22	62,5	18,80959	0,564103	2,934367	-4,09793303
23	50	19,32128	0,589744	2,961207	-4,02746425
24	50	20,54016	0,615385	3,022382	-3,95753154
25	50	25,61848	0,641026	3,243314	-3,8878141
26	50	26,16933	0,666667	3,264588	-3,81797518
27	50	29,51806	0,692308	3,385002	-3,74764905
28	50	30,14104	0,717949	3,405888	-3,67642424
29	50	33,61565	0,74359	3,514992	-3,60382051
30	50	37,85061	0,769231	3,633647	-3,5292555
31	37,5	40,45275	0,794872	3,700135	-3,45199389
32	62,5	44,80179	0,820513	3,802248	-3,37106506
33	50	45,86876	0,846154	3,825784	-3,28512131
34	75	46,44304	0,871795	3,838227	-3,19217366
35	50	51,99398	0,897436	3,951128	-3,08904684
36	50	58,90577	0,923077	4,075939	-2,97008427
37	50	68,12504	0,948718	4,221345	-2,82332151
38	62,5	87,4953	0,974359	4,471585	-2,6135872

$$y = 1,42596 x - 8,57129$$

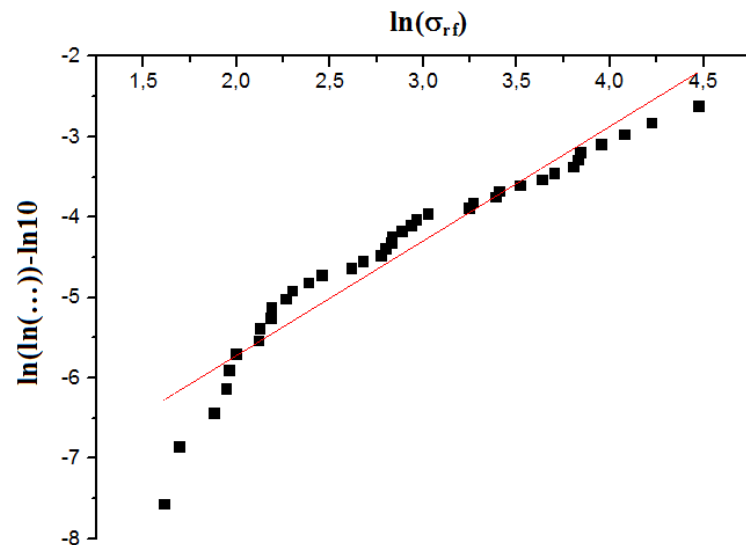


Fig.5.28 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R2, $l=10\text{mm}$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	9,685934	0,027027	2,270675	-5,89983
2	50	16,23547	0,054054	2,787198	-5,1927
3	50	16,68383	0,081081	2,81444	-4,77291
4	50	17,39851	0,108108	2,856385	-4,47055
5	50	18,48948	0,135135	2,917202	-4,23235
6	50	19,08615	0,162162	2,948963	-4,03458
7	50	19,71263	0,189189	2,98126	-3,86456
8	50	22,44895	0,216216	3,111244	-3,71472
9	50	24,27948	0,243243	3,189631	-3,58016
10	50	24,38213	0,27027	3,193851	-3,45751
11	50	24,79977	0,297297	3,210834	-3,34438
12	50	26,75483	0,324324	3,286715	-3,23897
13	50	29,16155	0,351351	3,372851	-3,13992
14	75	32,4989	0,378378	3,481206	-3,04613
15	75	33,24091	0,405405	3,503781	-2,95675
16	50	33,40092	0,432432	3,508583	-2,87105
17	50	35,96053	0,459459	3,582422	-2,78842
18	50	38,68609	0,486486	3,65548	-2,70833
19	50	40,21883	0,513514	3,694335	-2,63033
20	50	40,34738	0,540541	3,697526	-2,55399
21	50	41,5568	0,567568	3,727061	-2,47893
22	50	44,01038	0,594595	3,784425	-2,40476
23	50	44,90149	0,621622	3,804471	-2,33113
24	50	54,64866	0,648649	4,000925	-2,25764
25	50	62,34508	0,675676	4,132685	-2,1839
26	50	67,21303	0,702703	4,207867	-2,10947
27	50	67,61232	0,72973	4,21379	-2,03383
28	75	69,69525	0,756757	4,244132	-1,95638
29	75	74,91335	0,783784	4,316332	-1,87635
30	50	75,21593	0,810811	4,320363	-1,79276
31	50	77,50483	0,837838	4,35034	-1,70421
32	75	122,1795	0,864865	4,805491	-1,6087
33	75	125,1319	0,891892	4,829369	-1,503
34	50	138,6021	0,918919	4,931607	-1,38138
35	75	149,53	0,945946	5,007497	-1,23177
36	50	176,4887	0,972973	5,173257	-1,01862

$$y = 1,54049 x - 8,574$$

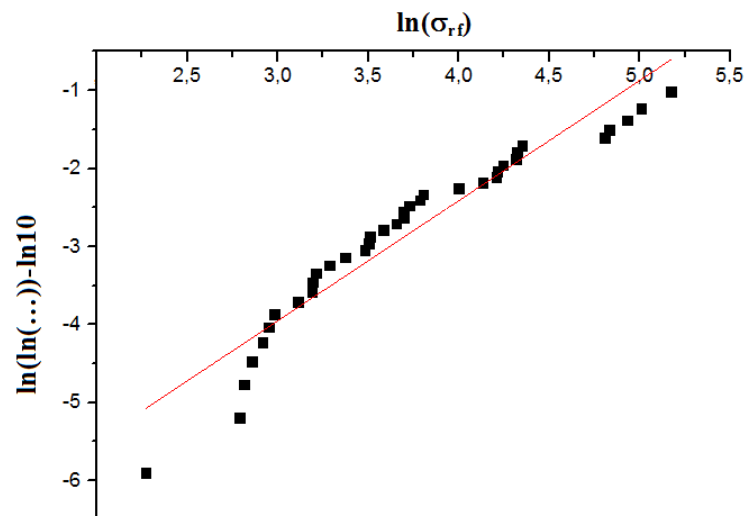


Fig.5.29 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R2, $l=20mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	5,707296	0,022727	1,741745	-6,76845
2	37,5	10,75178	0,045455	2,375072	-6,0636
3	75	12,98036	0,068182	2,563437	-5,64621
4	50	13,11155	0,090909	2,573493	-5,34635
5	25	15,61171	0,113636	2,748021	-5,11078
6	50	16,11224	0,136364	2,779579	-4,91576
7	50	16,32663	0,159091	2,792797	-4,74863
8	50	16,8086	0,181818	2,821891	-4,60182
9	50	16,87976	0,204545	2,826115	-4,47046
10	50	17,72109	0,227273	2,874756	-4,35119
11	50	19,61379	0,25	2,976233	-4,24163
12	50	21,00138	0,272727	3,044588	-4,14001
13	50	23,74457	0,295455	3,167354	-4,04498
14	50	23,81896	0,318182	3,170482	-3,95547
15	50	24,62427	0,340909	3,203733	-3,87066
16	75	25,13877	0,363636	3,224411	-3,78984
17	50	25,37627	0,386364	3,233815	-3,71245
18	62,5	25,721	0,409091	3,247308	-3,63801
19	75	29,49692	0,431818	3,384286	-3,56611
20	50	30,09979	0,454545	3,404518	-3,49638
21	62,5	30,13586	0,477273	3,405716	-3,42852
22	50	30,51968	0,5	3,418372	-3,36225
23	50	32,22071	0,522727	3,472609	-3,29729
24	50	32,34101	0,545455	3,476336	-3,23341
25	75	32,8872	0,568182	3,493084	-3,17038
26	50	34,73454	0,590909	3,547734	-3,10799
27	50	36,8508	0,613636	3,606877	-3,046
28	50	37,62957	0,636364	3,62779	-2,9842
29	50	40,0524	0,659091	3,690189	-2,92235
30	50	40,19951	0,681818	3,693855	-2,86021
31	50	40,37802	0,704545	3,698286	-2,7975
32	50	46,03396	0,727273	3,829379	-2,73392
33	50	53,07981	0,75	3,971797	-2,6691
34	75	55,98794	0,772727	4,025136	-2,60261
35	37,5	57,14564	0,795455	4,045603	-2,53391
36	50	58,2936	0,818182	4,065492	-2,46231
37	50	59,93574	0,840909	4,093273	-2,3869
38	50	60,56744	0,863636	4,103757	-2,30638
39	50	64,66985	0,886364	4,169295	-2,21882
40	50	71,69492	0,909091	4,27242	-2,12114
41	37,5	75,31125	0,931818	4,32163	-2,00784
42	50	90,90015	0,954545	4,509762	-1,86722
43	75	110,5905	0,977273	4,705834	-1,6649

$$y = 1,84558 x - 9,8673$$

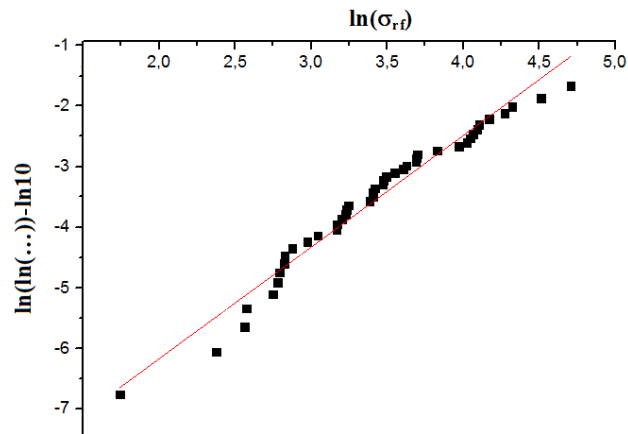


Fig.5.30 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R2, $l=30mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	6,478488	0,025	1,868487	-7,07744
2	50	6,90776	0,05	1,932645	-6,37139
3	50	8,582051	0,075	2,149673	-5,95274
4	50	9,813896	0,1	2,283799	-5,65156
5	50	10,53958	0,125	2,355138	-5,41462
6	50	10,57542	0,15	2,358532	-5,21816
7	37,5	13,82811	0,175	2,626704	-5,04952
8	62,5	16,09858	0,2	2,778731	-4,90114
9	62,5	16,44824	0,225	2,800218	-4,76811
10	50	16,83256	0,25	2,823315	-4,6471
11	37,5	18,00428	0,275	2,890609	-4,5357
12	50	18,80367	0,3	2,934052	-4,43213
13	50	19,9722	0,325	2,994342	-4,33503
14	50	20,55019	0,35	3,02287	-4,24335
15	37,5	21,24243	0,375	3,056001	-4,15621
16	50	21,45409	0,4	3,065915	-4,07292
17	50	23,91442	0,425	3,174482	-3,9929
18	37,5	25,45874	0,45	3,237059	-3,91563
19	37,5	27,29945	0,475	3,306866	-3,8407
20	50	27,36372	0,5	3,309218	-3,76771
21	50	27,69832	0,525	3,321372	-3,69632
22	50	28,65667	0,55	3,355386	-3,62621
23	50	29,53844	0,575	3,385692	-3,55707
24	50	31,51721	0,6	3,450534	-3,48862
25	50	31,99399	0,625	3,465548	-3,42055
26	75	32,42217	0,65	3,478842	-3,35258
27	50	32,50481	0,675	3,481388	-3,28437
28	50	32,59315	0,7	3,484102	-3,21557
29	50	32,98719	0,725	3,496119	-3,14579
30	62,5	34,25522	0,75	3,533839	-3,07456
31	50	36,16649	0,775	3,588133	-3,00131
32	50	37,13473	0,8	3,614553	-2,92531
33	50	41,01315	0,825	3,713893	-2,84561
34	50	41,83516	0,85	3,733737	-2,76086
35	50	46,87294	0,875	3,847441	-2,6691
36	75	52,91691	0,9	3,968723	-2,56716
37	50	54,50451	0,925	3,998284	-2,44944
38	75	80,27568	0,95	4,385467	-2,30401
39	75	108,3088	0,975	4,684987	-2,09587

$$y = 1,82076 x - 9,77797$$

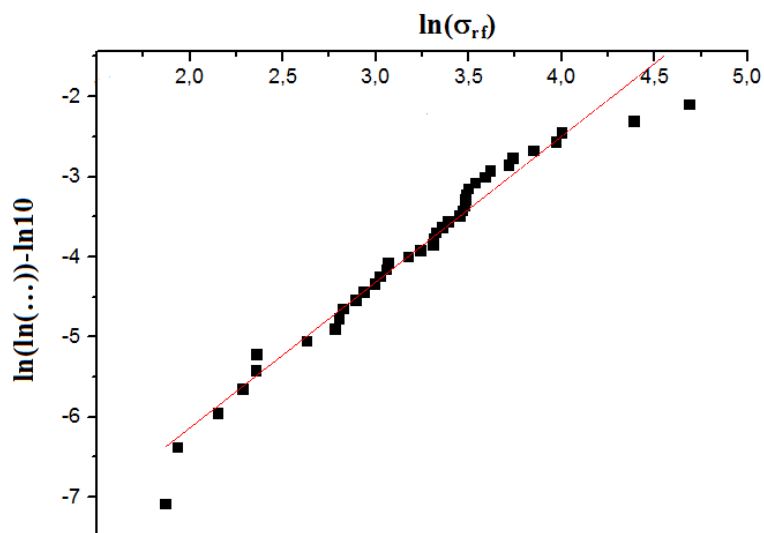


Fig.5.31 Caratterizzazione fibre di ramiè, *C. felineum* 9539 R2, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	2,580443	0,022727	0,947961	-7,6847399
2	50	4,441404	0,045455	1,490971	-6,97989562
3	25	5,923117	0,068182	1,778863	-6,56249934
4	25	6,392756	0,090909	1,855165	-6,26264166
5	37,5	7,162515	0,113636	1,968861	-6,02706696
6	50	7,364912	0,136364	1,996727	-5,8320468
7	25	8,283565	0,159091	2,114273	-5,66491728
8	50	10,14829	0,181818	2,317306	-5,51811305
9	50	11,31632	0,204545	2,426246	-5,38674834
10	50	11,59345	0,227273	2,450441	-5,26748129
11	50	14,01679	0,25	2,640256	-5,15792233
12	37,5	14,11675	0,272727	2,647362	-5,05630109
13	50	14,69084	0,295455	2,687224	-4,96126693
14	37,5	15,22308	0,318182	2,722813	-4,87176352
15	62,5	15,77893	0,340909	2,758675	-4,78694676
16	37,5	16,2373	0,363636	2,787311	-4,70612902
17	37,5	16,66155	0,386364	2,813104	-4,62874025
18	50	16,8005	0,409091	2,821408	-4,5543001
19	25	17,55239	0,431818	2,86519	-4,48239729
20	50	18,15627	0,454545	2,899016	-4,41267423
21	37,5	18,22188	0,477273	2,902623	-4,34481499
22	50	18,55544	0,5	2,920763	-4,27853593
23	50	18,80476	0,522727	2,93411	-4,21357793
24	50	18,97421	0,545455	2,943081	-4,14969996
25	50	19,37536	0,568182	2,964002	-4,08667328
26	37,5	21,28475	0,590909	3,057991	-4,02427625
27	37,5	21,80529	0,613636	3,082152	-3,96228915
28	25	22,29821	0,636364	3,104506	-3,90048887
29	37,5	22,4736	0,659091	3,112341	-3,83864297
30	50	22,99229	0,681818	3,135159	-3,77650283
31	50	24,19837	0,704545	3,186285	-3,71379506
32	50	24,8888	0,727273	3,214418	-3,65021044
33	50	28,53487	0,75	3,351127	-3,58538875
34	50	30,24081	0,772727	3,409192	-3,51889736
35	50	30,75751	0,795455	3,426134	-3,45019958
36	50	31,6845	0,818182	3,455828	-3,37860565
37	50	37,30705	0,840909	3,619182	-3,30319293
38	50	40,94193	0,863636	3,712155	-3,22266792
39	50	41,39405	0,886364	3,723137	-3,1351085
40	37,5	41,552	0,909091	3,726946	-3,03743162
41	62,5	43,2411	0,931818	3,766791	-2,92412727
42	62,5	51,03351	0,954545	3,932482	-2,78351461
43	75	103,4289	0,977273	4,638885	-2,58119124

$$y = 1,64123 x - 9,2019$$

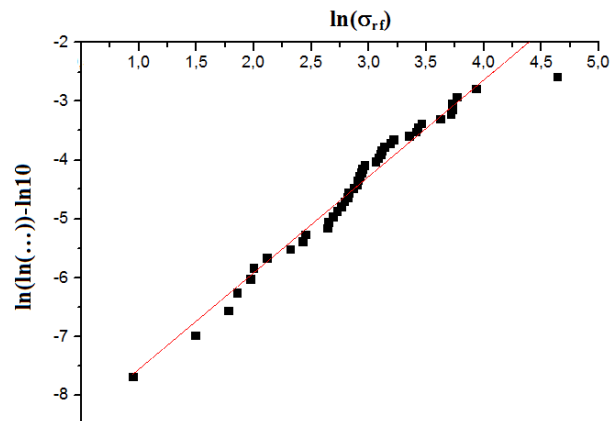


Fig.5.32 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R1, $l=10mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_h(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	50	69,45188	0,025	4,240634	-5,97883
2	25	69,94625	0,05	4,247727	-5,27278
3	52	78,09816	0,075	4,357967	-4,85412
4	50	80,69322	0,1	4,390655	-4,55295
5	37,5	87,35176	0,125	4,469943	-4,316
6	37,5	91,66348	0,15	4,518124	-4,11955
7	25	96,38635	0,175	4,568365	-3,95091
8	37,5	102,3391	0,2	4,628292	-3,80253
9	50	107,0825	0,225	4,673599	-3,6695
10	37,5	109,784	0,25	4,698514	-3,54848
11	37,5	113,1201	0,275	4,72845	-3,43708
12	25	117,2612	0,3	4,764404	-3,33352
13	50	118,114	0,325	4,77165	-3,23642
14	25	122,8297	0,35	4,810799	-3,14474
15	37,5	129,1522	0,375	4,860991	-3,0576
16	50	129,3389	0,4	4,862436	-2,97431
17	25	130,3564	0,425	4,870273	-2,89429
18	25	133,1857	0,45	4,891744	-2,81702
19	50	140,0002	0,475	4,941644	-2,74209
20	37,5	143,0618	0,5	4,963276	-2,6691
21	50	145,0424	0,525	4,977026	-2,59771
22	50	147,0751	0,55	4,990943	-2,5276
23	50	148,7686	0,575	5,002392	-2,45846
24	37,5	150,8852	0,6	5,016519	-2,39001
25	37,5	154,6323	0,625	5,04105	-2,32194
26	25	156,522	0,65	5,053197	-2,25396
27	50	157,5516	0,675	5,059753	-2,18575
28	37,5	159,9049	0,7	5,074579	-2,11696
29	25	177,899	0,725	5,181216	-2,04718
30	50	179,406	0,75	5,189652	-1,97595
31	37,5	187,7307	0,775	5,235009	-1,9027
32	37,5	196,8803	0,8	5,282596	-1,8267
33	25	204,0679	0,825	5,318453	-1,74699
34	37,5	204,7076	0,85	5,321583	-1,66225
35	25	208,4614	0,875	5,339754	-1,57049
36	25	237,0088	0,9	5,468097	-1,46855
37	25	252,3158	0,925	5,530682	-1,35082
38	50	258,8313	0,95	5,556176	-1,2054
39	50	316,7263	0,975	5,758038	-0,99726

$$y = 3,09631 x - 18,14105$$

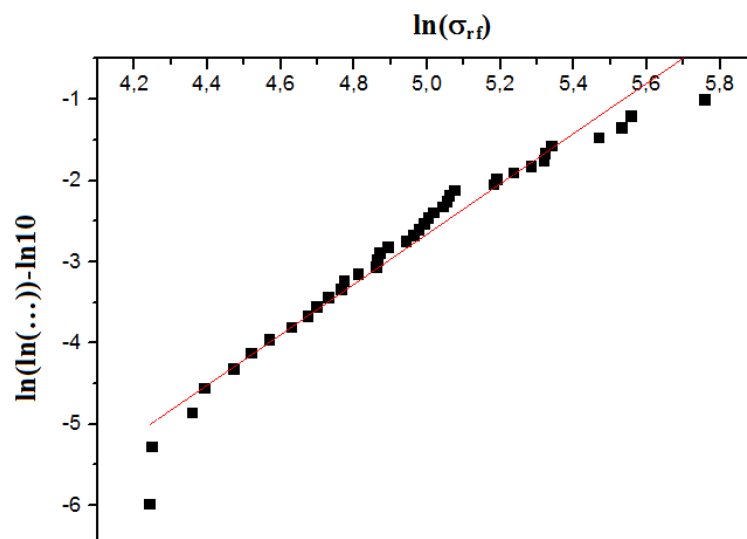


Fig.5.33 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R1, $l=20mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	28,83296	0,025641	3,361519	-6,64633
2	25	33,47352	0,051282	3,510755	-5,93994
3	37,5	34,46823	0,076923	3,540038	-5,52093
4	25	35,11408	0,102564	3,558602	-5,21938
5	25	36,57062	0,128205	3,599245	-4,98204
6	37,5	51,77465	0,153846	3,946901	-4,78517
7	25	53,27885	0,179487	3,975539	-4,6161
8	25	54,49977	0,205128	3,998197	-4,46726
9	25	62,11366	0,230769	4,128966	-4,33375
10	25	66,94478	0,25641	4,203868	-4,21223
11	37,5	69,90784	0,282051	4,247178	-4,10029
12	50	70,70488	0,307692	4,258515	-3,99615
13	25	75,17794	0,333333	4,319858	-3,89845
14	25	78,86318	0,358974	4,367714	-3,80612
15	25	79,29127	0,384615	4,373128	-3,71829
16	37,5	83,94018	0,410256	4,430104	-3,63426
17	50	97,48875	0,435897	4,579737	-3,55344
18	37,5	100,1126	0,461538	4,606296	-3,47532
19	25	101,3553	0,487179	4,618632	-3,39945
20	37,5	103,3507	0,512821	4,638128	-3,32546
21	25	106,5561	0,538462	4,668672	-3,25296
22	37,5	108,154	0,564103	4,683556	-3,18164
23	50	110,3083	0,589744	4,703279	-3,11117
24	37,5	111,5964	0,615385	4,714889	-3,04124
25	50	113,7407	0,641026	4,733922	-2,97152
26	37,5	120,4853	0,666667	4,791528	-2,90168
27	37,5	121,3005	0,692308	4,798271	-2,83136
28	37,5	122,8956	0,717949	4,811335	-2,76013
29	37,5	125,1169	0,74359	4,829248	-2,68753
30	37,5	130,5664	0,769231	4,871882	-2,61296
31	37,5	141,0392	0,794872	4,949038	-2,5357
32	50	149,7448	0,820513	5,008933	-2,45477
33	37,5	151,609	0,846154	5,021305	-2,36883
34	50	155,1325	0,871795	5,04428	-2,27588
35	37,5	156,9932	0,897436	5,056202	-2,17276
36	37,5	160,9734	0,923077	5,081239	-2,05379
37	37,5	161,9004	0,948718	5,086981	-1,90703
38	37,5	196,6486	0,974359	5,281418	-1,6973

$$y = 2,24017 x - 13,583$$

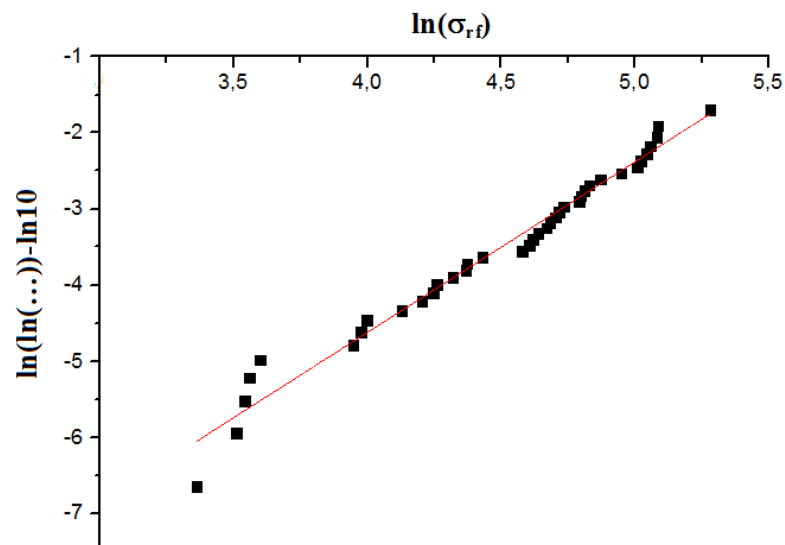


Fig.5.34 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R1, $l=30mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	35,46	0,022727	3,568405	-7,17391
2	50	37,41196	0,045455	3,62199	-6,46907
3	25	39,23959	0,068182	3,669686	-6,05167
4	37,5	40,90335	0,090909	3,711212	-5,75182
5	25	45,44309	0,113636	3,816461	-5,51624
6	50	46,48844	0,136364	3,839204	-5,32122
7	50	47,35011	0,159091	3,857569	-5,15409
8	25	48,29364	0,181818	3,8773	-5,00729
9	37,5	53,18446	0,204545	3,973766	-4,87592
10	37,5	54,9414	0,227273	4,006267	-4,75666
11	37,5	55,92351	0,25	4,023985	-4,6471
12	50	57,8514	0,272727	4,057878	-4,54548
13	50	58,2985	0,295455	4,065576	-4,45044
14	37,5	60,40003	0,318182	4,10099	-4,36094
15	50	64,93283	0,340909	4,173353	-4,27612
16	50	65,81748	0,363636	4,186886	-4,1953
17	25	66,50417	0,386364	4,197265	-4,11791
18	37,5	66,53576	0,409091	4,197739	-4,04347
19	37,5	67,54357	0,431818	4,212773	-3,97157
20	37,5	68,48448	0,454545	4,226607	-3,90185
21	37,5	70,17624	0,477273	4,25101	-3,83399
22	50	71,58207	0,5	4,270845	-3,76771
23	37,5	71,95499	0,522727	4,276041	-3,70275
24	50	72,51068	0,545455	4,283734	-3,63887
25	37,5	73,85731	0,568182	4,302135	-3,57585
26	50	77,67081	0,590909	4,35248	-3,51345
27	25	78,57025	0,613636	4,363993	-3,45146
28	37,5	78,57601	0,636364	4,364066	-3,38966
29	25	79,06266	0,659091	4,370241	-3,32782
30	37,5	80,52752	0,681818	4,388599	-3,26568
31	37,5	81,18508	0,704545	4,396732	-3,20297
32	25	85,23874	0,727273	4,445456	-3,13938
33	25	85,53918	0,75	4,448975	-3,07456
34	37,5	87,04877	0,772727	4,466468	-3,00807
35	25	88,17267	0,795455	4,479297	-2,93937
36	37,5	106,112	0,818182	4,664495	-2,86778
37	37,5	106,9057	0,840909	4,671947	-2,79237
38	50	108,2375	0,863636	4,684328	-2,71184
39	37,5	116,0116	0,886364	4,75369	-2,62428
40	25	118,0193	0,909091	4,770848	-2,52661
41	37,5	123,0019	0,931818	4,8122	-2,4133
42	37,5	125,3863	0,954545	4,831399	-2,27269
43	37,5	168,3169	0,977273	5,125848	-2,07037

$$y = 3,20609 x - 17,602$$

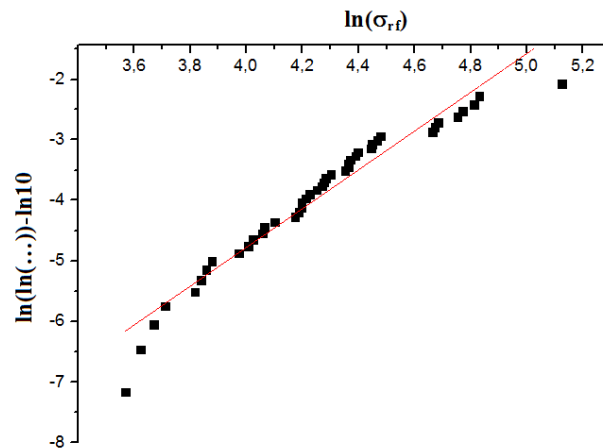


Fig.5.35 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R1, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	37,5	12,70373	0,027027	2,541896	-7,50927
2	37,5	31,24577	0,054054	3,441884	-6,80214
3	37,5	46,11052	0,081081	3,831041	-6,38235
4	37,5	48,87827	0,108108	3,889333	-6,07999
5	37,5	53,98035	0,135135	3,98862	-5,84179
6	25	58,00904	0,162162	4,060599	-5,64402
7	50	58,78918	0,189189	4,073958	-5,474
8	37,5	59,63475	0,216216	4,088238	-5,32416
9	25	62,20327	0,243243	4,130407	-5,18959
10	37,5	67,47268	0,27027	4,211723	-5,06695
11	25	68,98524	0,297297	4,233893	-4,95382
12	37,5	70,76282	0,324324	4,259334	-4,84841
13	25	71,16062	0,351351	4,26494	-4,74935
14	37,5	72,27619	0,378378	4,280495	-4,65557
15	37,5	72,44662	0,405405	4,28285	-4,56619
16	37,5	73,16851	0,432432	4,292765	-4,48049
17	37,5	75,64376	0,459459	4,326035	-4,39785
18	25	80,21733	0,486486	4,38474	-4,31777
19	25	81,06576	0,513514	4,395261	-4,23977
20	25	82,05155	0,540541	4,407348	-4,16343
21	37,5	82,20554	0,567568	4,409223	-4,08837
22	50	82,85434	0,594595	4,417084	-4,0142
23	37,5	92,66669	0,621622	4,529009	-3,94057
24	37,5	93,29888	0,648649	4,535808	-3,86708
25	37,5	93,3054	0,675676	4,535878	-3,79334
26	37,5	102,0409	0,702703	4,625374	-3,71891
27	37,5	102,5734	0,72973	4,630578	-3,64327
28	37,5	106,7813	0,756757	4,670782	-3,56582
29	37,5	107,6668	0,783784	4,679041	-3,48579
30	37,5	109,1242	0,810811	4,692486	-3,40219
31	25	109,3701	0,837838	4,694737	-3,31365
32	37,5	116,7309	0,864865	4,759871	-3,21814
33	50	138,3839	0,891892	4,930032	-3,11244
34	37,5	168,8911	0,918919	5,129254	-2,99082
35	37,5	175,2932	0,945946	5,16646	-2,8412
36	50	179,119	0,972973	5,18805	-2,62806

$$y = 2,25936 x - 14,305$$

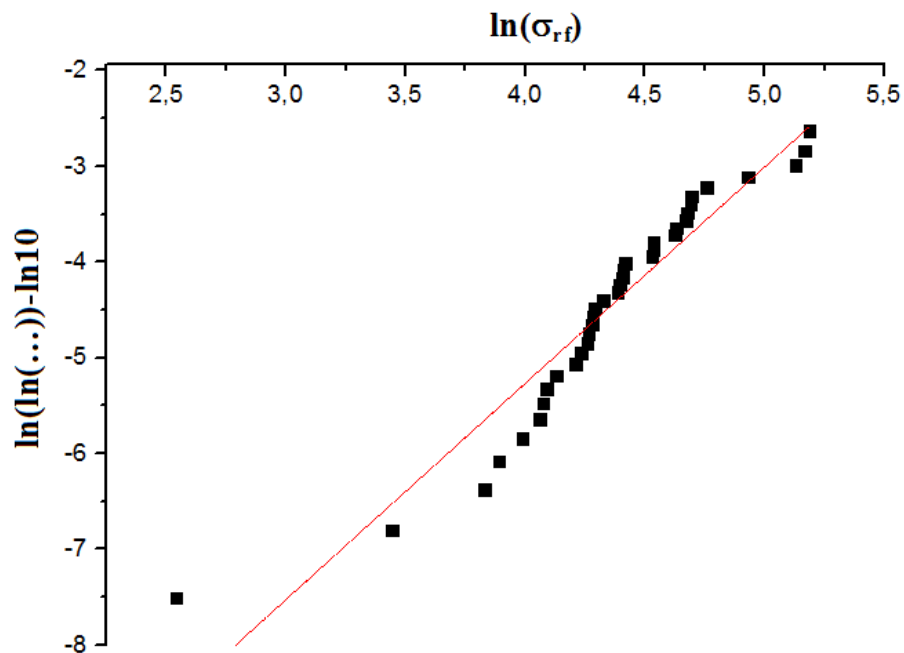


Fig.5.36 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R2, $l=10mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	65,57555	0,025641	4,183203	-5,95319
2	25	67,74818	0,051282	4,215798	-5,24679
3	37,5	68,95144	0,076923	4,233403	-4,82778
4	25	91,43927	0,102564	4,515675	-4,52623
5	25	94,64434	0,128205	4,550126	-4,28889
6	25	96,89625	0,153846	4,573641	-4,09202
7	37,5	102,7373	0,179487	4,632176	-3,92295
8	25	107,0004	0,205128	4,672833	-3,77411
9	25	107,9178	0,230769	4,68137	-3,64061
10	37,5	118,6103	0,25641	4,775843	-3,51908
11	37,5	127,3148	0,282051	4,846663	-3,40714
12	25	132,455	0,307692	4,886243	-3,30301
13	37,5	136,0101	0,333333	4,912729	-3,20531
14	25	137,836	0,358974	4,926064	-3,11297
15	37,5	164,8968	0,384615	5,10532	-3,02514
16	50	168,926	0,410256	5,129461	-2,94112
17	25	172,31	0,435897	5,149295	-2,86029
18	25	172,5932	0,461538	5,150937	-2,78217
19	50	176,051	0,487179	5,170774	-2,70631
20	37,5	194,1035	0,512821	5,268392	-2,63231
21	25	199,5919	0,538462	5,296275	-2,55982
22	37,5	202,0629	0,564103	5,308579	-2,4885
23	50	203,3006	0,589744	5,314686	-2,41803
24	50	207,0518	0,615385	5,332969	-2,34809
25	37,5	207,5021	0,641026	5,335142	-2,27838
26	37,5	223,9008	0,666667	5,411203	-2,20854
27	37,5	223,9008	0,692308	5,411203	-2,13821
28	50	225,2522	0,717949	5,417221	-2,06699
29	50	229,3838	0,74359	5,435396	-1,99438
30	50	230,5404	0,769231	5,440426	-1,91982
31	37,5	232,391	0,794872	5,448421	-1,84256
32	37,5	236,0222	0,820513	5,463926	-1,76163
33	37,5	238,9557	0,846154	5,476278	-1,67568
34	37,5	247,3481	0,871795	5,510797	-1,58274
35	50	253,8608	0,897436	5,536786	-1,47961
36	50	257,356	0,923077	5,55046	-1,36065
37	37,5	334,1706	0,948718	5,811652	-1,21388
38	37,5	349,8097	0,974359	5,857389	-1,00415

$$y = 2,60925 x - 16,1616$$

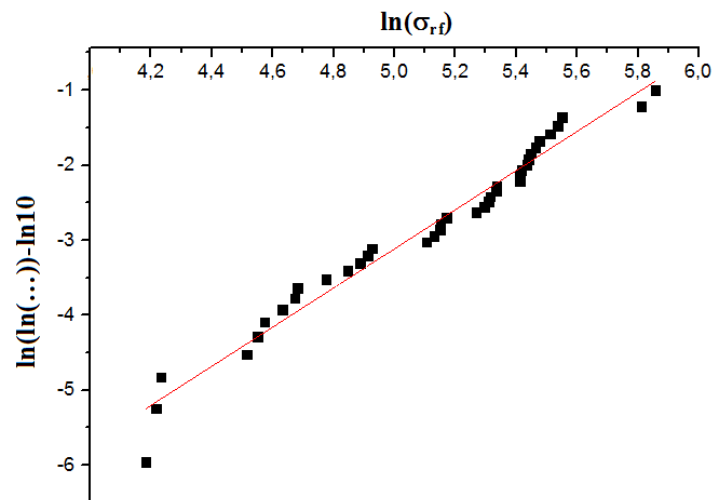


Fig.5.37 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R2, $l=20mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_h(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	37,5	45,74069	0,025	3,822988	-6,67198
2	37,5	54,11354	0,05	3,991084	-5,96593
3	25	58,92585	0,075	4,07628	-5,54727
4	37,5	59,02817	0,1	4,078015	-5,2461
5	37,5	70,84718	0,125	4,260525	-5,00915
6	37,5	70,92901	0,15	4,26168	-4,81269
7	37,5	73,3926	0,175	4,295823	-4,64406
8	50	73,45502	0,2	4,296673	-4,49567
9	37,5	77,90011	0,225	4,355427	-4,36265
10	50	84,12616	0,25	4,432318	-4,24163
11	37,5	85,74056	0,275	4,451326	-4,13023
12	37,5	86,00179	0,3	4,454368	-4,02666
13	25	86,21218	0,325	4,456811	-3,92957
14	25	87,76403	0,35	4,474652	-3,83788
15	37,5	93,36601	0,375	4,536527	-3,75075
16	25	93,68672	0,4	4,539956	-3,66746
17	25	95,19086	0,425	4,555884	-3,58743
18	25	98,17855	0,45	4,586788	-3,51017
19	37,5	102,8536	0,475	4,633306	-3,43523
20	37,5	104,7499	0,5	4,651576	-3,36225
21	25	109,1	0,525	4,692265	-3,29085
22	25	110,6869	0,55	4,706706	-3,22074
23	25	116,5435	0,575	4,758265	-3,15161
24	25	116,6802	0,6	4,759437	-3,08315
25	25	117,2609	0,625	4,764401	-3,01509
26	37,5	123,0362	0,65	4,812478	-2,94711
27	25	123,5792	0,675	4,816882	-2,8789
28	50	124,8216	0,7	4,826886	-2,81011
29	25	138,8061	0,725	4,933078	-2,74033
30	50	139,3186	0,75	4,936763	-2,6691
31	37,5	142,506	0,775	4,959384	-2,59585
32	37,5	146,6565	0,8	4,988093	-2,51985
33	37,5	159,9204	0,825	5,074676	-2,44014
34	37,5	162,5334	0,85	5,090884	-2,3554
35	37,5	170,1296	0,875	5,13656	-2,26363
36	37,5	176,3206	0,9	5,172304	-2,1617
37	50	184,9552	0,925	5,220113	-2,04397
38	37,5	189,6272	0,95	5,24506	-1,89854
39	37,5	192,1384	0,975	5,258216	-1,69041

$$y = 3,11122 x - 18,007$$

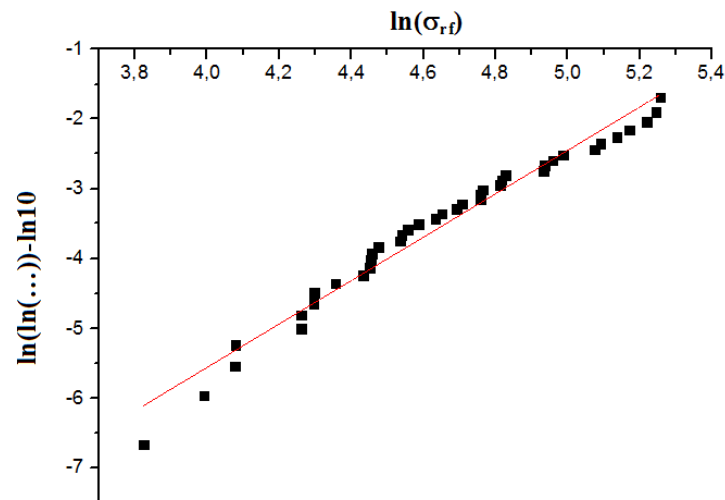


Fig.5.38 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R2, $l=30mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	25	32,25293	0,02381	3,473609	-7,12684
2	25	40,29358	0,047619	3,696192	-6,42142
3	37,5	55,02883	0,071429	4,007857	-6,00343
4	37,5	58,13936	0,095238	4,062843	-5,70295
5	37,5	61,02187	0,119048	4,111232	-5,46672
6	50	61,10929	0,142857	4,112664	-5,27102
7	50	63,30329	0,166667	4,147937	-5,10318
8	37,5	64,30183	0,190476	4,163588	-4,95563
9	37,5	65,9437	0,214286	4,188801	-4,82348
10	37,5	67,48764	0,238095	4,211945	-4,70339
11	37,5	69,53446	0,261905	4,241822	-4,59297
12	25	70,33197	0,285714	4,253226	-4,49044
13	37,5	70,93419	0,309524	4,261753	-4,39444
14	37,5	72,54342	0,333333	4,284185	-4,30392
15	37,5	75,5069	0,357143	4,324224	-4,21802
16	50	76,00399	0,380952	4,330786	-4,13606
17	37,5	78,02875	0,404762	4,357077	-4,05745
18	37,5	79,38237	0,428571	4,374276	-3,9817
19	37,5	83,40866	0,452381	4,423752	-3,9084
20	37,5	83,54304	0,47619	4,425362	-3,83718
21	25	84,65669	0,5	4,438604	-3,76771
22	37,5	87,29209	0,52381	4,46926	-3,69969
23	37,5	88,37271	0,547619	4,481563	-3,63284
24	37,5	92,79543	0,571429	4,530397	-3,5669
25	25	94,79974	0,595238	4,551767	-3,50162
26	50	95,20754	0,619048	4,556059	-3,43674
27	50	95,53966	0,642857	4,559541	-3,37201
28	37,5	96,05845	0,666667	4,564957	-3,30715
29	37,5	97,30337	0,690476	4,577834	-3,24187
30	37,5	101,8811	0,714286	4,623807	-3,17585
31	50	106,3117	0,738095	4,666375	-3,1087
32	50	106,5071	0,761905	4,668211	-3,03997
33	37,5	113,3491	0,785714	4,730472	-2,96913
34	25	115,424	0,809524	4,748612	-2,89545
35	25	119,5994	0,833333	4,784148	-2,818
36	50	126,9111	0,857143	4,843487	-2,73547
37	25	151,1546	0,880952	5,018303	-2,64591
38	25	152,5116	0,904762	5,027241	-2,5462
39	37,5	193,902	0,928571	5,267353	-2,43078
40	50	194,9133	0,952381	5,272555	-2,28785
41	50	243,6595	0,97619	5,495772	-2,08274

$$y = 2,77317 x - 16,345$$

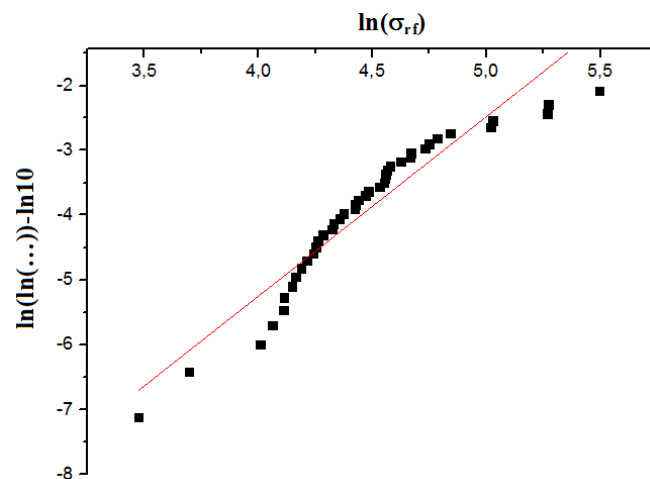
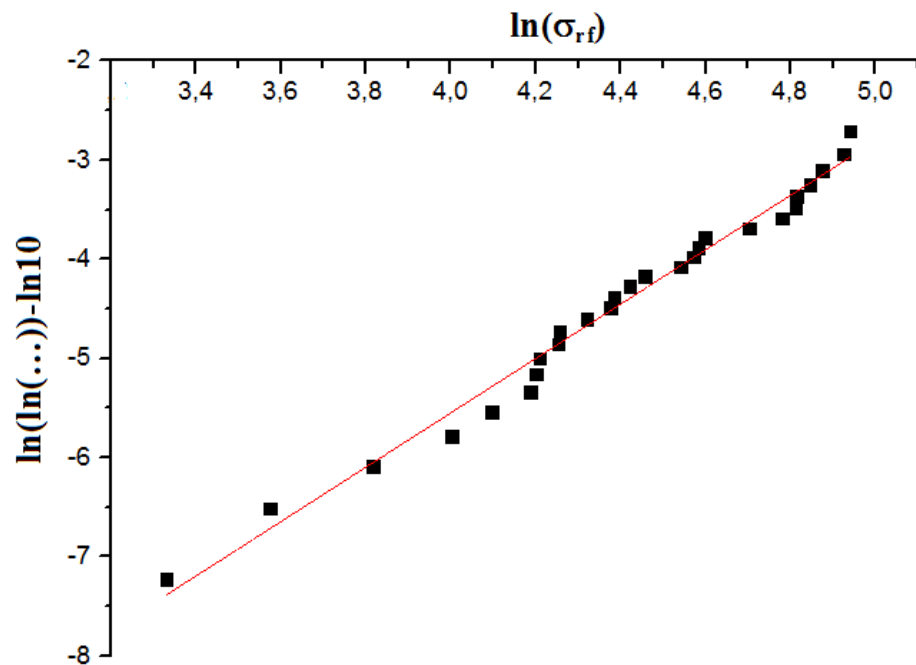


Fig.5.39 Caratterizzazione fibre di ramiè, macerazione chimica R2, $l=50mm$

N°	ϕ (μm)	σ_{rf} (MPa)	$P_n(\sigma_{rf})$	$\ln(\sigma_{rf})$	$\ln(\ln(...))-\ln 10$
1	37,5	27,95332	0,035714	3,330536	-7,2261
2	37,5	35,66184	0,071429	3,574081	-6,51426
3	25	45,4419	0,107143	3,816435	-6,08949
4	37,5	54,73613	0,142857	4,002524	-5,78185
5	37,5	60,21367	0,178571	4,097899	-5,53805
6	50	65,83026	0,214286	4,18708	-5,33431
7	37,5	66,80428	0,25	4,201767	-5,15792
8	37,5	67,35884	0,285714	4,210034	-5,00126
9	37,5	70,30194	0,321429	4,252799	-4,85938
10	37,5	70,55809	0,357143	4,256436	-4,72885
11	37,5	75,22411	0,392857	4,320472	-4,60719
12	25	79,56477	0,428571	4,376571	-4,49253
13	37,5	80,22985	0,464286	4,384896	-4,38338
14	37,5	83,26792	0,5	4,422063	-4,27854
15	37,5	86,24493	0,535714	4,457191	-4,17696
16	37,5	93,80592	0,571429	4,541228	-4,07773
17	37,5	96,67621	0,607143	4,571367	-3,97997
18	25	97,86903	0,642857	4,58363	-3,88283
19	37,5	99,28238	0,678571	4,597968	-3,78541
20	37,5	110,2875	0,714286	4,703091	-3,68667
21	37,5	119,2106	0,75	4,780892	-3,58539
22	37,5	123,0044	0,785714	4,812221	-3,47995
23	25	123,1454	0,821429	4,813366	-3,36809
24	37,5	127,2408	0,857143	4,846081	-3,24629
25	37,5	130,9322	0,892857	4,87468	-3,10841
26	25	137,8237	0,928571	4,925976	-2,9416
27	50	139,8905	0,964286	4,94086	-2,70839

$$y = 2,74112 x - 16,5144$$



Dai dati riportati in precedenza è possibile osservare che non tutte le rette interpolano i dati in modo soddisfacente. Questo è dovuto alla scelta di utilizzare la funzione di Weibull in due soli parametri (α e γ), ovvero linearizzando la funzione e portando ad un'inaccuratezza dei valori abbastanza importante. Generalmente la curva che esprime la probabilità di rottura ha un andamento asintotico a 1, assume valore zero per $\sigma = 0$, è monotona crescente e presenta un flesso (in definitiva la forma di una S).

Per ottenere la retta di lavoro, descritta dall'equazione

$$\log(\bar{\sigma}_{rf}) = -\frac{1}{\alpha} \cdot \log(l) + \log(\gamma) + \log\left[\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)\right]$$

presentata nel capitolo 4, sono state create delle tabelle riportate nelle seguenti tabelle.

Tab.5.4 Costruzione retta di lavoro per macerazione *C. felsineum* 10690 R1

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	2,00488	155,8946	1,49878297	0,88607	43,804233	1,641516	1
20	1,63628	246,5925	1,61114235	0,89468	35,36169	1,548533	1,30103
30	1,37341	318,9835	1,72811469	0,91361	24,491498	1,389015	1,477121
50	1,57649	298,4141	1,63432055	0,89724	22,389086	1,350036	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,4476x + 2,09517$

Tab.5.5 Costruzione retta di lavoro per macerazione *C. felsineum* 10690 R2

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	1,61905	340,0096	1,61764615	0,89529	73,419045	1,865809	1
20	1,55489	321,9622	1,64313231	0,89864	42,136284	1,624656	1,30103
30	1,57568	315,4574	1,63464663	0,89724	32,688826	1,514399	1,477121
50	1,8684	261,7344	1,5352173	0,88786	28,634341	1,456887	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,59787x + 2,43409$

Tab.5.6 Costruzione retta di lavoro per macerazione *C. felsineum* 9539 R1

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	2,09279	205,899	1,47783103	0,88567	60,686937	1,783095	1
20	1,8465	223,5729	1,54156512	0,88817	39,203307	1,593323	1,30103
30	2,09164	171,3675	1,47809374	0,88567	29,853693	1,474998	1,477121
50	1,42596	407,8465	1,70128194	0,90863	23,84662	1,377427	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,58932x + 2,3645$

Tab.5.7 Costruzione retta di lavoro per macerazione *C. felsineum* 9539 R2

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	1,54049	261,3241	1,6491441	0,89936	52,719222	1,721969	1
20	1,84558	209,8618	1,54183509	0,88817	36,769341	1,565486	1,30103
30	1,82076	214,9206	1,5492212	0,88851	29,489945	1,469674	1,477121
50	1,64123	272,247	1,60929912	0,89408	22,447009	1,351158	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,53101x + 2,25417$

Tab.5.8 Costruzione retta di lavoro per macerazione Chimica R1

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	3,09631	350,3475	1,32296508	0,89464	148,99864	2,173182	1
20	2,24017	429,8254	1,44639469	0,88572	99,957563	1,999816	1,30103
30	3,20609	242,3	1,3119064	0,896	75,151524	1,875938	1,477121
50	2,25936	561,9647	1,44260322	0,8858	88,120125	1,945075	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,36513x + 2,49847$

Tab.5.9 Costruzione retta di lavoro per macerazione Chimica R2

l (mm)	α	γ	$\frac{\alpha+1}{\alpha}$	$\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$	$\bar{\sigma}_{rf}$ (MPa)	$\log(\bar{\sigma}_{rf})$	$\log(l)$
10	2,60925	489,7837	1,38325189	0,88853	180,06301	2,255424	1
20	3,11122	326,2819	1,32141732	0,89464	111,44683	2,047068	1,30103
30	2,77317	362,8454	1,36059816	0,89018	94,744124	1,976552	1,477121
50	2,74112	413,5137	1,36481438	0,89018	88,340334	1,946159	1,69897

Da cui se ne ricava l'equazione $y = -0,45079x + 2,67356$

Il confronto fra rette di lavoro è riportato in Figura 5.40.

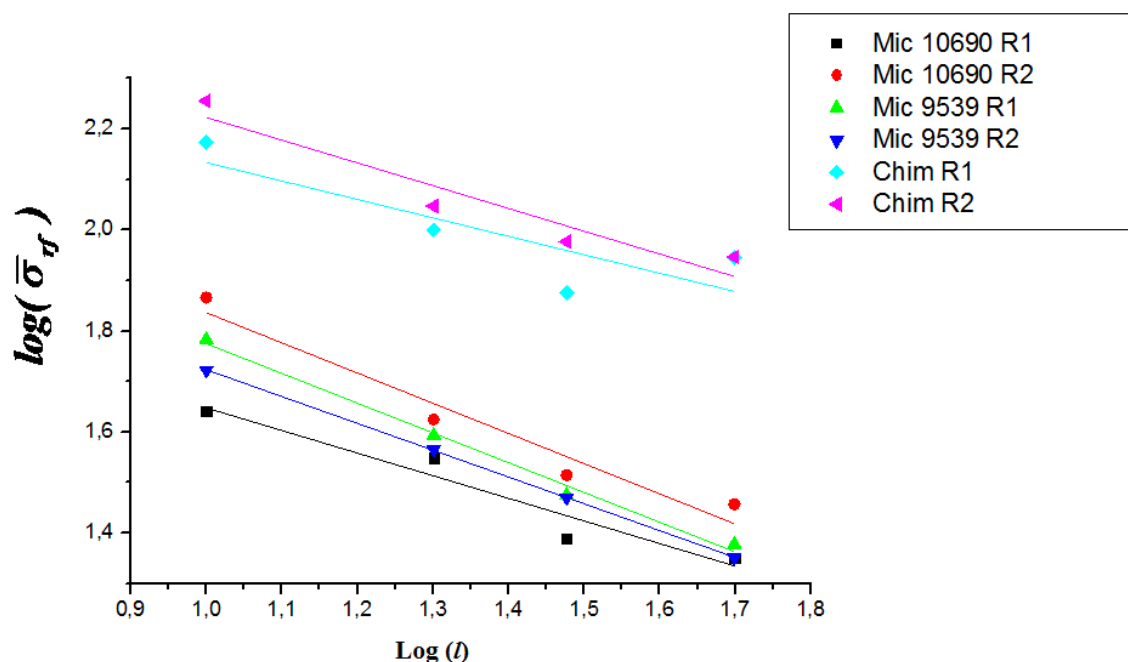


Fig.5.40 Confronto fra rette di lavoro

Il grafico mostra delle notevoli differenze tra i campioni di ramiè ottenuti con macerazioni microbiologiche e chimica. Mentre le rette delle repliche dei campioni da macerazione chimica e da macerazione microbiologica con ceppo 9539 risultano simili fra loro, i campioni ottenuti dal ceppo 10690 si presentano molto differenti. La pendenza della retta (coefficiente angolare) esprime “l’affidabilità” di una fibra, ovvero la velocità con la quale diminuisce la resistenza a trazione della fibra all’aumentare della lunghezza, in relazione all’aumento dei difetti presenti su una fibra più lunga. Le macerazioni microbiologiche presentano rette con

una pendenza leggermente maggiore rispetto alle rette delle macerazioni chimiche, indicando una minore affidabilità.

Altro aspetto che si può notare è la minore resistenza allo stress (carico a rottura) che le fibre da macerazione microbica riportano rispetto a quelle macerate chimicamente.

5.4.2 Modulo elastico

Il modulo elastico E , noto anche come modulo di Young, caratterizza la resistenza di un solido alla deformazione uniassiale; è dato dalla pendenza, nel campo lineare, della curva sforzo- deformazione ed ha un valore caratteristico per ciascun materiale.

Il modulo elastico è una grandezza indipendente dalla lunghezza iniziale del materiale, il suo valore è stato determinato unendo i risultati ottenuti da tutti i campioncini (10, 20, 30 e 50 mm) per una determinata fibra. Il modulo elastico è stato calcolato come valore medio (μ) secondo la formula

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

insieme alla relativa deviazione standard (σ) ricavata dalla formula

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

dove:

x_i = valore singolo del modulo elastico

N = numero totale dei valori

Per valutare se le serie di dati sono confrontabili tra loro è stato calcolato il coefficiente di variabilità (C_v):

$$C_v = \frac{\sigma}{\mu}$$

I valori ottenuti dai campioni di ramiè sono riportati in tabella 5.10.

Tab.5.10 Valori del modulo elastico, della deviazione standard e del coefficiente di variabilità delle fibre

	<i>C.</i> <i>felsineum</i> 10690 R1	<i>C.</i> <i>felsineum</i> 10690 R2	<i>C.</i> <i>felsineum</i> 9539 R1	<i>C.</i> <i>felsineum</i> 9539 R2	Chimica R1	Chimica R2
μ (GPa)	5,18	7,06	4,87	5,16	6,24	8,61
σ (GPa)	2,19	3,68	1,79	2,04	3,82	4,70
C_v	0,42	0,52	0,37	0,40	0,61	0,55

In linea generale un elevato modulo elastico denota una fibra rigida mentre un basso modulo elastico si presenta per fibre più deformabile quindi più morbide al tatto. La valutazione di questi dati risulta molto complessa ed esula dall'obiettivo di questa tesi. Da un'analisi preliminare è possibile concludere che nessuna differenza significativa è stata riscontrata tra le macerazioni in esame.

5.4.3 Allungamento a rottura

L'allungamento a rottura è la misura della capacità di una fibra di allungarsi se sottoposta ad una sollecitazione. Questo valore viene espresso come percentuale del rapporto tra l'allungamento del materiale al momento della rottura e la lunghezza iniziale del materiale.

I valori passano da un massimo del 4,2 % per le fibre di lunghezza 10 mm provenienti da macerazione chimica, a 0,4% per le fibre di lunghezza 50 mm provenienti da macerazione microbiologica con microrganismo 10690. In linea generale è possibile notare come, a pari lunghezza e per tutte le lunghezze, le fibre provenienti da macerazione chimica presentino valori più alti rispetto a quelle provenienti dalle macerazioni microbiologiche.

Dai dati ottenuti sono stati ricavati i rispettivi grafici riportati in Figura 5.41.

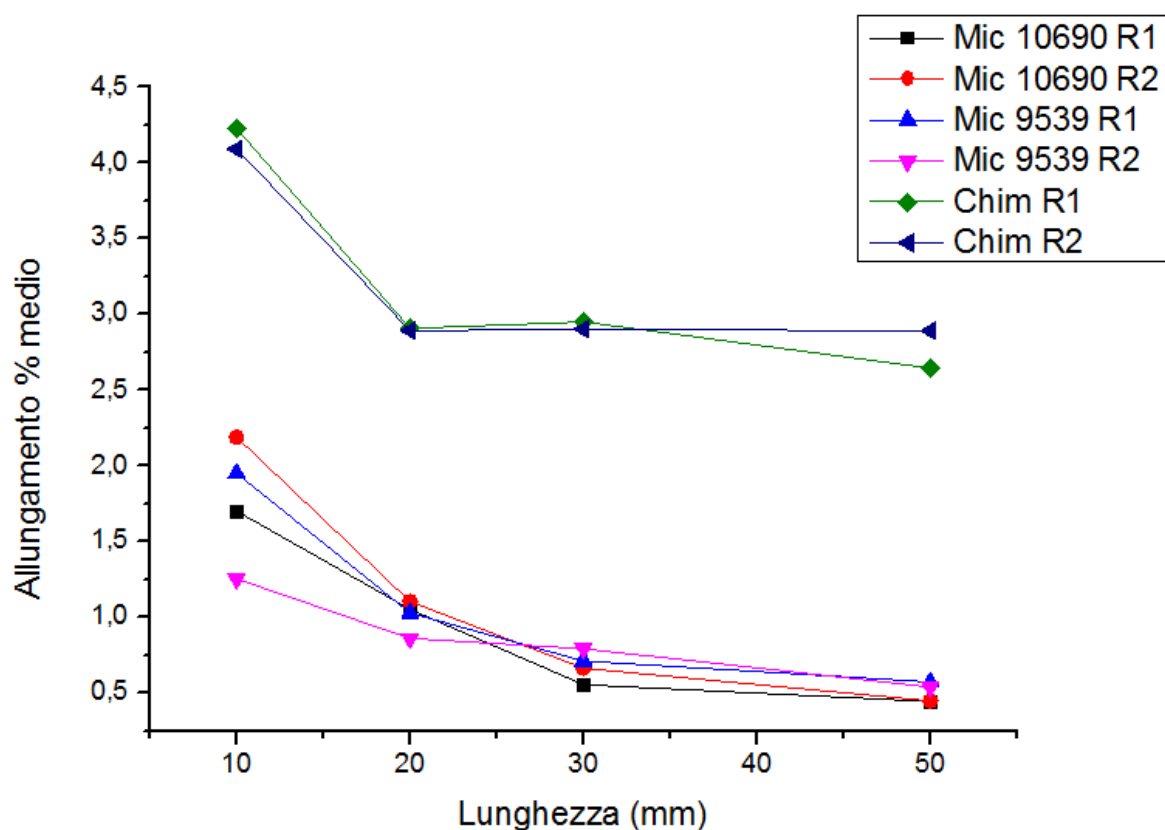


Fig. 5.41 Grafici dell'allungamento a rottura per fibre di varia lunghezza provenienti da differenti macerazioni

Si può notare come, in accordo con la teoria dei difetti di Weibull, l'allungamento percentuale medio diminuisce all'aumentare della lunghezza in quanto aumentano il numero di difetti presenti sulla fibra. Dai grafici riportati in Figura 5.39 si può notare come la diminuzione dell'allungamento percentuale è repentino per lunghezze inferiori ai 30 mm mentre successivamente va a diminuire dando un aspetto asintotico per lunghezze superiori. La capacità delle fibre provenienti da macerazione chimica di raggiungere più rapidamente un comportamento asintotico e ad un valore maggiore conferma la loro maggiore affidabilità rispetto a quelli provenienti da macerazione microbiologica.

Capitolo 6

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha voluto dare un contributo allo sviluppo di una filiera delle fibre vegetali di origine agricola, il tutto nell'ottica di una maggiore sostenibilità per il settore tessile. La ricerca si è concentrata sull'ottenimento di fibra di *Boehmeria nivea* L. Gaud. secondo metodi di *degumming* di tipo microbiologico, come alternativa ad un metodo chimico che presenta pesanti ripercussioni a livello ambientale.

Il confronto tra la macerazione mediante l'uso di *C. felsineum* (ceppi NCIMB 10690 e NCIMB 9539) e la macerazione chimica ha messo in evidenza come:

- la resa in fibra, sia grezza (dopo la macerazione) che lunga (dopo la pettinatura), è stata maggiore nella macerazione chimica;
- l'analisi morfologica sulle singole fibre condotto al SEM ha messo in evidenza come quelle ottenute da *C. felsineum* ceppo 9539 e con macerazione chimica si presentavano prive di incrostazioni superficiali dovute alla presenza di residui tessuti parenchimatici e lamella mediana;
- per quanto riguarda la finezza delle fibre possiamo osservare come il diametro delle fibre da macerazione chimica sia minore (32 μm) rispetto a quelle da macerazione microbiologica (47 e 51 μm per ceppo 10690 e 9539 rispettivamente);
- la macerazione chimica restituisce fibre con maggiore contenuto di cellulosa e il più basso contenuto di emicellulose e lignina, rispetto al procedimento microbiologico; non si sono potute apprezzare differenze significative nella rimozione di emicellulose e lignina tra i due ceppi, mentre il contenuto di cellulosa e di ceneri è maggiore con il ceppo 10690 rispetto al 9539;
- la tenacità è notevolmente superiore nelle fibre ottenute da macerazione chimica rispetto a quelle da macerazione microbiologica, risultando quindi caratterizzate da maggiore affidabilità rispetto ad una sollecitazione meccanica;
- il modulo elastico non è risultato statisticamente significativo tra i tre diversi trattamenti a confronto;
- l'allungamento percentuale ha mostrato come le fibre provenienti da macerazione chimica siano più elastiche rispetto a quelle ottenute mediante macerazione con entrambi i ceppi di *C. felsineum*.

Sono quindi state osservate differenze significative tra le due tipologie di macerazione in termini di rese e caratteristiche qualitative della fibra ottenuta.

Il procedimento di macerazione microbiologica qui testato è stato condotto senza variare parametri notoriamente influenti sul processo quali tempo e temperatura. Pertanto esistono

ulteriori margini di ottimizzazione ed ulteriori studi sono necessari al fine di incrementare la resa di processo e le caratteristiche qualitative della fibra.

Il possibile impiego di *Boehmeria nivea* in un ottica di tessile naturale permette di valorizzarne la produzione in fibra. Lo sfruttamento dei coprodotti, quali la fibra corta per l'industria cartaria o la produzione di materiali compositi, permette di aumentare la sostenibilità sia economica che ambientale di questa coltura. Da questi presupposti si evince che la coltura presenta interessanti possibilità di espansione nell'areale Mediterraneo, tra cui anche nel nostro Paese.

APPENDICE A

Caratteristiche morfologiche, chimiche e fisico-meccaniche delle fibre di ramie in relazione ad altre fibre vegetali e sintetiche [Kirk, 1993; Mwaikambo, 2006].

Vegetable Fibers of Commercial Interest

Commercial name	Source	Botanical name of plant	Growing area
<i>Bast or soft fibers</i>			
China jute flax	Abutilon	<i>Abutilon theophrasti</i> <i>Linum usitatissimum</i>	China north and south temperate zones
hemp jute		<i>Cannabis sativa</i> <i>Corchorus capsularis</i> ; <i>C. olitorius</i>	all temperate zones India
kenaf		<i>Hibiscus cannabinus</i>	India, Iran, CIS, South America
ramie		<i>Boehmeria nivea</i>	China, Japan, United States
roselle sunn urena	cadillo	<i>Hibiscus sabdariffa</i> . <i>Crotalaria juncea</i> <i>Urena lobata</i>	Brazil, Indonesia (Java) India Zaire, Brazil
<i>Leaf or hard fibers</i>			
abaca		<i>Musa textilis</i>	Borneo, Philippines, Sumatra
cantala caroa henequen istle mauritius	Manila maguey	<i>Agave cantala</i> <i>Neoglaziovia variegata</i> <i>Agave fourcroydes</i> <i>Agave</i> (various species) <i>Furcraea gigantea</i>	Philippines, Indonesia Brazil Australia, Cuba, Mexico Mexico Brazil, Mauritius, Venezuela, tropics
phormium		<i>Phormium tenax</i>	Argentina, Chile, New Zealand
pineapple	piña	<i>Ananas comasus</i>	Hawaii, Philippines, Indonesia, India, West Indies
sansevieria	bowstring hemp	<i>Sansevieria</i> (entire genus)	Africa, Asia, South America
sisal		<i>Agave sisalana</i>	Haiti, Java, Mexico, South Africa
<i>Seed-hair fibers</i>			
coir cotton kapok milkweed floss	coconut husk fiber	<i>Cocos nucifera</i> <i>Gossypium</i> sp. <i>Ceiba pentandra</i> <i>Chorisia</i> sp.	tropics, India, Mexico United States, Asia, Africa tropics North America
<i>Other fibers</i>			
broom root broom corn	roots flower head	<i>Muhlenbergia macroura</i> <i>Sorghum vulgare</i> <i>technicum</i>	Mexico United States
crin vegetal palmyra palm pissava raffia	palm leaf segments palm leaf stem palm leaf base fibers palm leaf segments	<i>Chamaerops humilis</i> <i>Brossus flabellifera</i> <i>Attalea funifera</i> <i>Raphia raffia</i>	North Africa India Brazil East Africa

Dimensions of Ultimate Fibers and Strands

Fiber	Ultimate fiber		Cell cross section		Fiber strand	
	Length, mm	Diameter, μm	Shape	Diameter, ^b μm	Length, cm	Width, mm
<i>Bast fibers</i>						
Chinese jute	2-6.5	7-33				
flax	4-69	8-31	polygonal	8.8-16.1	25-120	0.04-0.62
hemp	5-55	16	polygonal	13.1-23.6	100-400	0.5-5
jute	0.7-6	15-25	polygonal to oval	12.3-18.6	150-360	
kenaf	2-11	13-33	cylindrical		200-400	
ramie	60-250	16-120	hexagonal to oval	6.2-32.4	10-180	
sunh	2-11	13-64	irregular	13.6-24.6	108-216	
nettle	4-70	20-70		50-50		
<i>Leaf fibers</i>						
abaca	2-12	6-40	oval to round	14-20	150-360	0.01-0.28
cantala				13.8-16.4		
caroa	2-10	3-13		3.2-8.2		
henequen	1.5-4	8.3-33.2		11.6-22.2		
istle		9.6-16		11.2-13.4	30-75	
mauritius	1.3-6	15-32	cylindrical		124-210	
phormium	2-11	5.25	round	10.3-12.1	150-240	
sansevieria	1-7	13-40				
sisal	0.8-7.5	8-48	cylindrical	11-16	60-120	0.1-0.5
<i>Seed-hair fibers</i>						
coir	0.2-1	6.24				1
cotton	10-50	12-25	circular		1.5-5.6	0.012-0.025
			elliptical			
kapok	15-30	10-30	round		1.5-3	0.03-0.036
<i>Others</i>						
broom root					25-40	

^bMinor and major diameters, respectively.

Chemical composition of some plant fibres

Fibre type	Cellulose	Hemicelluloses	Lignin	Pectin
Abaca	61-64	21	12	0.8
Bagasse	32-48	21	19.9-24	10
Banana	60-65	6-19	5-10	3-5
Bamboo	26-43	15-26	21-31	-
Coir	46	0.3	45	4
Cotton	82-96	2-6	0.5-1	5-7
Flax	60-81	14-19	2-3	0.9
Hemp	70-92	18-22	3-5	0.9
Jute	51-84	12-20	5-13	0.2
Kapok	13.16	-	-	-
Kenaf	44-57	21	15-19	2
Phormium	67	30	11	-
Pineapple	80-81	16-19	4.6-12	2-3
Ramie	68-76	13-15	0.6-1	1.9-2
Sisal	43-78	10-13	4-12	0.8-2
Wood	45-50	23-30	27	2-2.5

Mechanical Properties of Vegetable Fibers^a

Fiber	Fineness km/kg	Tensile strength, ^b km	Elongation %	Modulus of elasticity, ^c N/tex ^d	Modulus of rupture, mN/tex ^d
<i>Bast (soft) fibers</i>					
flax		24–70	2–3	18–20	8–9
hemp	139	38–62	1–6	18–22	6–9
jute	489	25–53	1.5	17–18	2.7–3
kenaf	180	24	2.7		
ramie		32–67	4.0	14–16	11
urena	342	16	1.9		
<i>Leaf (hard) fibers</i>					
abaca	32	32–69	2–4.5		6
cantala	58	30			
henequen	32	20–42	3.5–5		
istle	34	22–27	4.8		
phormium	38	26			
sansevieria	118	43	4.0		
sisal	40	36–45	2–3	25–26	7–8
<i>Seed-hair fibers</i>					
coir		18	16	4.3	16
kapok		16–30	1.2	13	10

^bBased on breaking length, which measures strength per unit area.^cYoung's modulus.^dTo convert N/tex to gf/den, multiply by 11.33.**Table 5. Textile-Associated Properties of Bast Fibers Compared to Polyester**

Property	Cotton	Flax	Hemp	Jute	Ramie	Polyester
density, g/cm ³	1.54–1.5	1.50	1.48	1.50	1.51	1.22–1.35
moisture regain, %	8–11	12	12	13.7	6	0.4–0.8
fiber tenacity, mN/tex ^b	260–440	230–240	510–600	260–510	450–653	180–790
elongation, dry, %	3–10	2.7–3.3	1.6	1.2–1.9	3.0–7.0	18–67
recovery from 2% elongation, %	75	65		74	52	85–97
length/width ratio	1400	1200			3000	

^bTo convert N/tex to gf/den, multiply by 11.33.

Physical properties of the plant fibres

Fibre type	Diameter (μm)	Length (mm)	Aspect ratio (l/d)	Micro-fibril angle (θ)	Bulk Density (kg/m^3)	Moisture regain (%)
Abaca	17.0-21.4	4.6-5.2	257	-	1500	14.00
Bagasse	20	1.7	-	-	550-1250	-
Banana	-	2-3.8	-	11-12	1300-1350	-
Bamboo	10-40	2.7	-	-	1500	-
Coir	16.2-19.5	0.9-1.2	64	39-49	1250	13.00
Cotton	11.5-17	20-64	2752	20-30	1550	8.50
Flax	17.8-21.6	27.4-36.1	1258	5	1400-1500	12.00
Hemp	17.0-22.8	8.3-14.1	549	6.2	1400-1500	12.00
Jute	15.9-20.7	1.9-3.2	157	8.1	1300-1500	17.00
Kapok	15-35	Aug-32	724	-	384	10.90
Kenaf	17.7-21.9	2.0-2.7	119	-	1220-1400	17.00
Phormium	15.4-16.4	5.0-5.7	337	-	-	-
Pineapple	20-80	-	-	6-14	1520-1560	-
Ramie	28.1-35.0	60-250	4639		1550	8.50
Sisal	18.3-23.7	1.8-3.1	115	10-22	1300-1500	14.00

Mechanical properties leaf and bast fibres

Properties	Tensile strength (MPa)	Specific tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Specific Young's modulus (GPa)	Failure strain (%)
Abaca	12	-	41	-	3.4
Banana	529-914	392-677	27-32	20-24	1-3
Pineapple	413-1627	287-1130	60-82	42-57	0-1.6
Sisal	80-840	55-580	9-22	6-15	2-14
Bamboo	575	383	27	18	-
Flax	500-900	345-620	50-70	34-48	1.3-3.3
Hemp	310-750	210-510	30-60	20-41	2-4
Jute	200-450	140-320	20-55	14-39	2-3
Kenaf	295-1191	-	22-60	-	-
Ramie	915	590	23	15	3.7

APPENDICE B

FUNZIONE GAMMA - $\Gamma(x)$ -

Sono riportati i valori della funzione $\Gamma(x)$ necessari per l'applicazione del metodo di Weibull. Nella prima colonna "x" è presente il termine $\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)$ utilizzato nella funzione.

x	$\Gamma(x)$
1.000	1.00000 00000
1.005	0.99713 85354
1.010	0.99432 58512
1.015	0.99156 12888
1.020	0.98884 42033
1.025	0.98617 39633
1.030	0.98354 99506
1.035	0.98097 15606
1.040	0.97843 82009
1.045	0.97594 92919
1.050	0.97350 42656
1.055	0.97110 25663
1.060	0.96874 36495
1.065	0.96642 69823
1.070	0.96415 20425
1.075	0.96191 83189
1.080	0.95972 53107
1.085	0.95757 25273
1.090	0.95545 94882
1.095	0.95338 57227
1.100	0.95135 07699
1.105	0.94935 41778
1.110	0.94739 55040
1.115	0.94547 43149
1.120	0.94359 01856
1.125	0.94174 26997
1.130	0.93993 14497
1.135	0.93815 60356
1.140	0.93641 60657
1.145	0.93471 11562
1.150	0.93304 09311
1.155	0.93140 50217
1.160	0.92980 30666
1.165	0.92823 47120
1.170	0.92669 96106
1.175	0.92519 74225
1.180	0.92372 78143
1.185	0.92229 04591
1.190	0.92088 50371
1.195	0.91951 12341
1.200	0.91816 87424
1.205	0.91685 72606
1.210	0.91557 64930
1.215	0.91432 61500
1.220	0.91310 59475
1.225	0.91191 56071
1.230	0.91075 48564
1.235	0.90962 34274
1.240	0.90852 10583
1.245	0.90744 74922

x	$\Gamma(x)$	x	$\Gamma(x)$	x	$\Gamma(x)$
1.250	0.90640 24771	1.500	0.88622 69255	1.750	0.91906 25268
1.255	0.90538 57663	1.505	0.88639 89744	1.755	0.92020 92224
1.260	0.90439 71178	1.510	0.88659 16850	1.760	0.92137 48846
1.265	0.90343 62946	1.515	0.88680 49797	1.765	0.92255 95178
1.270	0.90250 30645	1.520	0.88703 87833	1.770	0.92376 31277
1.275	0.90159 71994	1.525	0.88729 30231	1.775	0.92498 57211
1.280	0.90071 84765	1.530	0.88756 76278	1.780	0.92622 73062
1.285	0.89986 66769	1.535	0.88786 25287	1.785	0.92748 78926
1.290	0.89904 15863	1.540	0.88817 76586	1.790	0.92876 74904
1.295	0.89824 29947	1.545	0.88851 29527	1.795	0.93006 61123
1.300	0.89747 06963	1.550	0.88886 83478	1.800	0.93138 37710
1.305	0.89672 44895	1.555	0.88924 37830	1.805	0.93272 04811
1.310	0.89600 41767	1.560	0.88963 91990	1.810	0.93407 62585
1.315	0.89530 95644	1.565	0.89005 45387	1.815	0.93545 11198
1.320	0.89464 04630	1.570	0.89048 97463	1.820	0.93684 50832
1.325	0.89399 66866	1.575	0.89094 47686	1.825	0.93825 81682
1.330	0.89337 80535	1.580	0.89141 95537	1.830	0.93969 03951
1.335	0.89278 43850	1.585	0.89191 40515	1.835	0.94114 17859
1.340	0.89221 55072	1.590	0.89242 82141	1.840	0.94261 23634
1.345	0.89167 12485	1.595	0.89296 19949	1.845	0.94410 21519
1.350	0.89115 14420	1.600	0.89351 53493	1.850	0.94561 11764
1.355	0.89065 59235	1.605	0.89408 82342	1.855	0.94713 94637
1.360	0.89018 45324	1.610	0.89468 06085	1.860	0.94868 70417
1.365	0.88973 71116	1.615	0.89529 24327	1.865	0.95025 39389
1.370	0.88931 35074	1.620	0.89592 36685	1.870	0.95184 01855
1.375	0.88891 35692	1.625	0.89657 42800	1.875	0.95344 58127
1.380	0.88853 71494	1.630	0.89724 42326	1.880	0.95507 08530
1.385	0.88818 41041	1.635	0.89793 34930	1.885	0.95671 53398
1.390	0.88785 42918	1.640	0.89864 20302	1.890	0.95837 93077
1.395	0.88754 75748	1.645	0.89936 98138	1.895	0.96006 27927
1.400	0.88726 38175	1.650	0.90011 68163	1.900	0.96176 58319
1.405	0.88700 28884	1.655	0.90081 30104	1.905	0.96348 84632
1.410	0.88676 46576	1.660	0.90161 83712	1.910	0.96523 07261
1.415	0.88654 89993	1.665	0.90241 28748	1.915	0.96699 26608
1.420	0.88635 57896	1.670	0.90321 64995	1.920	0.96877 43090
1.425	0.88618 49081	1.675	0.90413 92243	1.925	0.97057 57134
1.430	0.88603 62361	1.680	0.90500 10302	1.930	0.97239 69178
1.435	0.88590 96587	1.685	0.90588 18996	1.935	0.97423 79672
1.440	0.88580 50635	1.690	0.90678 18160	1.940	0.97609 89075
1.445	0.88572 23397	1.695	0.90770 07650	1.945	0.97797 97861
1.450	0.88566 13803	1.700	0.90863 87329	1.950	0.97988 06513
1.455	0.88562 20800	1.705	0.90959 57079	1.955	0.98180 15524
1.460	0.88560 43364	1.710	0.91057 16796	1.960	0.98374 25404
1.465	0.88560 80495	1.715	0.91156 66390	1.965	0.98570 36664
1.470	0.88563 31217	1.720	0.91258 05779	1.970	0.98768 49838
1.475	0.88567 94575	1.725	0.91361 34904	1.975	0.98968 65462
1.480	0.88574 69646	1.730	0.91466 53712	1.980	0.99170 84087
1.485	0.88583 55520	1.735	0.91573 62171	1.985	0.99375 06274
1.490	0.88594 51316	1.740	0.91682 60252	1.990	0.99581 32598
1.495	0.88607 56174	1.745	0.91793 47950	1.995	0.99789 63643
				2.000	1.00000 00000

BIBIOGRAFIA

Aldaba V. C. (1927). The structure and development of the cell wall in plants. I. Bast fibers of *Boehmeria* and *Linum*. American Journal of Botany, 14, 16-24.

Altaner C. M., Jarvis M. C. (2008). Modelling polymer interactions of the molecular Velcro type in wood under mechanical stress. Journal Theor. Biol., 253, 434-445.

APAT (2012). Manuale tecnico ECOLABEL per prodotti tessili. Manuale Tecnico APAT.

Angelini L. G., Tavarini S., Lupo S. Produzione e resa in fibra di una coltura di ramié (*Boehmeria nivea* Gaud.) in prove di campo di lungo periodo nell'Italia centrale. "Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all'impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico" - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Angelini, L. G., Tavarini, S. (2013). Ramie [*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.] as a potential new fibre crop for the Mediterranean region: Growth, crop yield and fibre quality in a long-term field experiment in Central Italy. Industrial Crops and Products, 51, 138-144.

Bacci L., Baronti S., Angelini L.G. & Di Virgilio N. (2007). "Ramié" in "Manuale di coltivazione e prima lavorazione del lino e di altre piante da fibra". A cura di G. Maracchi, Istituto di Biometeorologia del CNR progetto "Lamma-Test" Tecnologie per il Sistema tessile, 60-80.

Bacci L., Baronti S., Crisci A., Morabito M., Raschi A., Siciliano G., Viti M. (2005) Il settore tessile in Italia: fibre naturali e comfort Analisi conoscitiva e prospettive. Ed. LaMMA-TEST Tecnologie per il Sistema Tessile.

Baracat-Pereira M. C., Vanetti M. C. D., De Araujo E. F., Silva D. O. (1993). Partial characterization of *Aspergillus fumigatus* polygalacturonases for the degumming of natural fibers. Journal of industrial microbiology, 11(3), 139-142.

Bartolini G., Dall'Anese R., "Articoli per abbigliamento da «Filiera Lunga»: valutazione della «sicurezza chimica» e dell'etichettatura. Approcci normativi nazionali ed internazionali", Firenze, Fortezza da Basso, 17 maggio 2013.

Bassi E., La raccolta del ramié in aziende agricole ad alta specializzazione. "Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all'impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico" - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Basu S., Saha M. N., Chattopadhyay D., Chakrabarti K. (2009). Large-scale degumming of ramie fibre using a newly isolated *Bacillus pumilus* DKS1 with high pectate lyase activity. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 36(2), 239-245.

Bhaduri S. K., Ghosh I. N., Deb Sarkar N. L. (1995). Ramie hemicellulose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp. *Industrial Crops and Products*, 4, 79-84.

Bhattacharya S. D., Das A. K. (2001). Alkali degumming of decorticated ramie. *Color Technol.*, 117, 342-345.

Bhattacharya S. D., Shah S. R. (2007). Degumming of decorticated ramie: effects of alkalis on gummy compositions vis-à-vis their properties. *Journal of The Textile Institute*, 98(5), 431-436.

Biswas S.K., Basu N.C. (1994). The ramie crop technology for its production, Monograph, Directorate of Jute Development, Government of India, Calcutta, 1-20.

Biswas D., Nandi A. K., Chakrabarti S. K., Ray P. (2013, December). Development of Sustainable Technology to Produce Jute-Ramie Blended Textile and Its Applications. In *Conference Papers in Materials Science Vol. 2013*. Hindawi Publishing Corporation, 1-4.

Bredemann G. (1942). Die Bestimmung des Fasergehaltes bei Massenuntersuchungen von Hanf, Flachs. Fasernesseln und anderen Bastfaserpflanzen. Faserforschung 16, 14–39.

Bruno F. (1938). Il problema nazionale delle materie prime tessili e le ricerche sulla ramia (*Boehmeria nivea* Hook). Lavori del R. Ist. Bot. E del R. Giar. Col. Di Palermo, vol XI, 1-52.

Brühlmann F., Kim K. S., Zimmerman W., Fiechter A. (1994). Pectinolytic enzymes from actinomycetes for the degumming of ramie bast fibers. Applied and environmental microbiology, 60(6), 2107-2112.

Brühlmann F., Leupin M., Erismann K. H., Fiechter A. (2000). Enzymatic degumming of ramie bast fibers. Journal of biotechnology, 76(1), 43-50.

Camera Nazionale della Moda Italiana (2012). “Manifesto della sostenibilità per la moda italiana”.

Capasso, S. (2001). Canapicoltura: passato, presente e futuro. Istituto di Studi Atellani.

Capp S., Fearnside A., Johnstone L., Lewin M. (2008). Accounting for Sustainability, Briefing Paper 1. Circles of Sustainability: An Integrated Approach to Developing Sustainability Indicators. UNGC Cities programme.

Castelli M., Maietta S., Sigrisi G., Slaviero I. M. (2009). Tessitura. Quaderni di tecnologia tessile. Quarta edizione. Ed. ACIMIT.

Cecchini M., Colantoni A., Biondi P., Monarca D., Gallo P., Biocca M. La raccolta meccanizzata del ramié: valutazione delle prestazioni in un cantiere tipo. “Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all’impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico” - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Centro studi SMI. L’industria Tessile-Moda in Italia – Rapporto 2005/2006. Il quadro generale. Luglio, Milano.

Chen J., Wang Q., Hua Z., Du G. (2007). Research and application of biotechnology in textile industries in China. *Enzyme and microbial technology*, 40(7), 1651-1655.

Chowdhury S. (1957). A *Cercospora* leaf spot of ramie in Assam. *Transactions of the British Mycological Society*, 40(2), 260-262.

Ciappei C., Padroni, G. (Eds.). (2013). Le imprese nel rilancio competitivo del made e service in Italy: settori a confronto (Vol. 80). Edizione FrancoAngeli.

Corbman, B. P. (1983). *Textiles; Fiber to Fabric*, 6a ed. New York: McGraw-Hill.

Culasso F., Giacosa E., Mazzoleni A. (2012). Fashion System: The Case of Italy. *World*, 2(3), 209-226.

Curti Gialdino C. (2007). “Costituzione italiana, integrazione europea e sviluppo sostenibile”, Venezia, Isola di San Servolo, 22-24 ottobre 2007.

Dalla Rosa R. (2011). *Vestiti che fanno male*. Terre di Mezzo Editore.

Dasgupta P. C., Sen K., Sen S. K. (1976). Degumming of decorticated ramie fibre for textile purposes, *Cellul. Chem. Technol.* 10, 285-291.

De Mastro, G. (1999). *Boehmeria* o Ramiè. In: Venturi, G., Amaducci, M.T. (Eds.), *Colture da fibra*. 12 Edizioni Agricole, Bologna, 26–32.

Dempsey J. M. (1975). *Ramie. Fiber crops*. Gainesville: University of Florida Press, 90-125.

Dey S. K., Bhattacharya S. K. Prospective use of ramie fibre. *Proceedings of National Seminar on Ramie Strategies for Development*, Uttar Bangal Krishiviswavidyalaya, West Bengal, India - 12 Febbraio 2002.

Di Bene C., Tavarini S., Mazzoncini M., Angelini L. G. (2011). Changes in soil chemical parameters and organic matter balance after 13 years of ramie [*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.] cultivation in the Mediterranean region. *European Journal of Agronomy*, 35(3), 154-163.

Di Candilo M., Bonatti P. M., Guidetti C., Focher B., Grippo C., Tamburini E., Mastromei G. (2010). Effects of selected pectinolytic bacterial strains on water retting of hemp and fibre properties. *Journal of applied microbiology*, 108(1), 194-203.

Di Candilo M., Ranalli P., Bozzi C., Focher B., Mastromei G. (2000). Preliminary results of tests facing with the controlled retting of hemp. *Industrial crops and products*, 11(2), 197-203.

Di Landro L., Pegoraro M. (1987). Carbon fibre thermoplastic matrix adhesion. *Journal of materials science*, 22(6), 1980-1986.

Di Sisto M., Foglia P., Zoratti A. (2005). Il cotone: commerci, ingiustizie e alternative. In Atlante di un'altra economia. Edizioni Manifesto Libri.

Fan X. S., Liu Z. W., Liu Z. T., Lu J. (2010). A Novel Chemical Degumming Process for Ramie Bast Fiber. Textile Research Journal, 80(19), 2046-2051.

Fioroni A., Fioroni L., (2004). Per i suini biologici c'è il ramiè bianco. Rivista di suinicoltura, 46-50.

Fischer H., Müssig J., Bluhm C. (2006). Enzymatic modification of hemp fibres for sustainable production of high quality materials: influence of processing parameters. Journal of Natural Fibers, 3(2-3), 39-53.

Friedman M. (2007). The social responsibility of business is to increase its profits (pp. 173-178). Springer Berlin Heidelberg.

Furlow, N. E. (2010). Greenwashing in the new millennium. The Journal of Applied Business and Economics, 10(6), 22-26.

Garcia-Jaldon C., Dupeyre D., Vignon M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. Biomass and Bioenergy, 14(3), 251-260.

Gioffré C. (2004). La liberalizzazione del tessile/abbigliamento: impatti e strategie. Il commercio mondiale di tessili e abbigliamento, alla vigilia della completa abolizione del sistema di quote. ICE Area Studi, ricerche e statistiche.

Greenitaly (2013). L'economia verde sfida la crisi. Report 2013. Fondazione Symbola – Unioncamere.

Greenpeace (2012). Toxic Threads: The Big Fashion Stitch-Up. Greenpeace

Heyn A. N. J. (1966). The microcrystalline structure of cellulose in cell walls of cotton, ramie, and jute fibers as revealed by negative staining of sections. *The Journal of Cell Biology*, 29, 181-197.

Hillman A. J., Keim, G. D. (2001). Shareholder value, stakeholder management, and social issues: what's the bottom line?. *Strategic management journal*, 22(2), 125-139.

Hongshu Z., Jinggan Y., Yan Z. (2002). The glucomannan from ramie. *Carbohydrate polymers*, 47(1), 83-86.

Huang C. J., Zhao S. Y., Wang L. C., Anjum S. A., Zhang B., Chen M., Yang Y. (2013). Alteration in yield, gas exchange and chlorophyll synthesis of ramie to progressive drought stress. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 11(1), 302-305.

Ilvessalo-Pfaffli M. S. (1995) *Fibre Atlas, Identification of Paper Making Fibres*. T.E. Timmel, Ed. Springer-Verleg.

Jarman C.G., Canning A.J., Mykoluk S. (1978). Cultivation, extraction and processing of ramiè fibre: a review. *Tropical Science*, 20(2), 91-116.

Kapoor M., Beg Q. K., Bhushan B., Singh K., Dadhich K. S., Hoondal G. S. (2001). Application of an alkaline and thermostable polygalacturonase from *Bacillus* sp. MG-cp-2 in degumming of ramie (*Boehmeria nivea*) and sunn hemp (*Crotalaria juncea*) bast fibres. *Process Biochemistry*, 36(8), 803-807.

Kessler R.W., Kohler R., Tubach M., Strategy for a sustainable future of fibre crops, Proceedings of the international conference on natural fibres performance, 27-28 May, 1999, Copenhagen, Denmark.

Kim S.G., Chung D. H., Kwon B.S., Lim J.T., (1993). Effects of different fertilizers on growth and fibre yield in ramie plant. *Korean Journal of Crop Science* 38(3), 235-239.

Kirby, R. H. (1963). *Vegetable fibers: botany, cultivation and utilization*. London, Leonard Hill, 464.

Kirk R. E. (1993), *Encyclopaedia of Chemical Technology*, IV edizione Vol. 10.

Kozlowski R., Batog J., Konczewicz W., Mackiewicz-Talarczyk M., Muzyczek M., Sedelnik N., Tanska, B. (2006). Enzymes in bast fibrous plant processing. *Biotechnology letters*, 28(10), 761-765.

Kozlowsky R., Kozlowsky J., Barriga j., (2008). The state of art in fibrous plants production and their application. Confetrenza “Future crops for food, feed, fiber and fuel” – Bologna, 17 Settembre 2008

Kundu A., Roy A.B. (1962). Degumming of ramie. *Jute Bulletin*, 25(5), 150-151.

Kundu P. K., Sarmah R., Sarkar C. R., (1996). Chemical degumming of fibre characteristics of ramie at different stages of crop growth. *Indian J. Fibre Text. Res.* 21, 205-209.

Lang A., (2010). "Trade Agreements, Business and Human Rights: The case of export processing zones." Corporate Social Responsibility Initiative Working Paper No. 57. Cambridge, MA: John F. Kennedy School of Government, Harvard University.

Levita G., Micaelli F., Belfiore G. Proprietà meccaniche di fibre di ramié "Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all'impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico" - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Li-jun L., He-quan C., Xiao-bing D., Hui W., Ding-xiang P., (2012). Effect of Planting density and Fertilizer Application on Fiber Yield of Ramie (*Boehmeria nivea*). *Journal of Integrative Agriculture*, 11(7): 1199-1206.

Li C., Chiou S. Tong T., Lee C., Lee L., Cheng C., (2010). Development and validation of molecular markers for characterization of *Boehmeria nivea* var. *nivea* and *Boehmeria nivea* var. *tenacissima*. *Chinese Medicine* 5(40), 1-9.

Liu L. J., Lao C. Y., Zhang N., Chen H. Q., Deng G., Zhu C., Peng D. X. (2013). The effect of new continuous harvest technology of ramie (*Boehmeria nivea* L. Gaud.) on fiber yield and quality. *Industrial Crops and Products*, 44, 677-683.

Lucchetti D. (2010). I vestiti nuovi del consumatore. Ed. Altraeconomia

Luniak, B. (1949). Ramie. Verlag Leemann, Zurich.

Ma X., Yu C., Tang S., Guo S., Zhang R., Wang Y., Xiong H. (2010). Genetic transformation of the bast fiber plant ramie (*Boehmeria nivea* Gaud.) via *Agrobacterium tumefaciens*. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 100(2), 165-174.

Mannelli S., Le bioraffinerie per l'agricoltura e l'agroindustria. Torino - 6 dicembre 2013.

Marquis, C., Toffel, M. W. (2013) Scrutiny, Norms, and Selective Disclosure: A Global Study of Greenwashing. Working Paper 11-115.

Martelli F. (1999). Proprieta' fisico-meccaniche di fibre vegetali ottenute da diversi procedimenti di macerazione microbiologica, Tesi di laurea in Ingegneria Chimica, Università di Pisa.

Mele M., Serra A., Lupo S., Poli P., Angelini L. G. Caratterizzazione dei semi e dei sottoprodotti della coltivazione del ramié (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): composizione degli acidi grassi e contenuto di tannini. "Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all'impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico" - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Minchun X. (1989). On the principle object of ramie degumming, Proceedings of 1st International Symposium on Ramie Profession, Changsha, Hunan, China, 332-338.

Morton W. E., Hearle J. W. (1993). Physical properties of textile fibres. Textile institute.

Munawar S. S., Umemura K., Kawai S. (2007). Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles. *Journal of Wood Science*, 53(2), 108-113.

Müssig J. (2010). Industrial Applications of Natural Fibres: Structure Properties and Application. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, UK.

Mwaikambo L. Y. (2006). Review of the history, properties and application of plant fibres. AJST, 7(2), 120-133.

Naitong M., Chenshun S. (1989). The research of modified ramie's use in production, Proceedings of 1st International Symposium on Ramie Profession, Changsha, Hunan, China, 341-347.

Nam S., Netravali A. N. (2006). Green composites. I. Physical properties of ramie fibers for environment-friendly green composites. Fibers and Polymers, 7(4), 372-379.

Oggiano N., Angelini L. G., Cappelletto P. (1997). Pulping and paper properties of some fibre crops. Industrial Crops and Products, 7, 59-67

Pace V., Carfi F., Contò G., Grani D. Composizione chimica e valore nutrizionale della *Boehmeria nivea* nell'ottica di un possibile impiego in diete per ruminanti "Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all'impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico" - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Pandey S. N. (2007 *a*). Ramie fibre: part I. Chemical composition and chemical properties. A critical review of recent developments, Textile Progress, 39(1), 1-66.

Pandey S. N. (2007 *b*). Ramie fibre: part II. Physical fibre properties. A critical appreciation of recent developments, Textile Progress, 39(4), 189-268.

Pandey S. N., Anantha Krishnan S. R. (1990). Fifty years of research (1939-1989). Jute Technological Research Laboratory, Indian Council of Agricultural Research, Calcutta, India, 54-55.

Pandey S. N., Samajpati S., Ganguli P. K. (1989). Potential for use of natural fibres in civil engineering and geo textiles, Proceedings of National Seminar on Jute and Allied Fibres, JTRL, Calcutta, 1-7.

Paramonov Y., Andersons J. (2007). A family of weakest link models for fiber strength distribution. Compos Part A, 38, 1227–33.

Paul N. B., Bhattacharyya S. K. (1979). The microbial degumming of raw ramie fibre. Journal of The Textile Institute, 70(12), 512-517.

Pickering K. L., Murray T. L. (1999). Weak link scaling analysis of high-strength carbon fibre. Compos Part A, 30, 1017–21.

Pignatti, S., Anzalone, B. (1982). Flora d'italia Vol. 1. Bologna: Edagricole, 127.

Ponzecchi C., Giusti G. (1999). Nobilitazione tessile manuale per la formazione degli operatori. Ed. Giunti progetti educativi.

Roehrich O., Nhuan B. X. (1946). La fibre de ramie, ses propriétés, ses qualités textiles. Coton Fibr. trop. 1, 261-289.

Romagnoli M. (1944). La ramia. Relazione e monografie agrario-colonialin. 71. Ist. Agron. Per l'Africa italiana. Firenze, 1-253.

Saikia R., Boruah P., Samanta R. (2009). Microbial degumming of decorticated ramie and its fibre characteristics. Indian journal of fibre & textile research, 34(2), 187-190.

Satya P., Sarkar D., Kar C. S., Mitra J., Sharma H. K., Biswas C., Maiti R. K. (2010). Possibilities for Reducing Gum Content in Ramie, the Strongest and Finest Bast Fibre by Genetic Modification of Pectin Biosynthesis Pathway. International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology, 3(3), 261-264.

Sharma D. C., Satyanarayana T. (2006). A marked enhancement in the production of a highly alkaline and thermostable pectinase by *Bacillus pumilus* dcsr1 in submerged fermentation by using statistical methods. Bioresource technology, 97(5), 727-733.

Shu Q. (1989). A study of systematic and quantitative analysis of the main chemical components in Ramie. Proceedings of 1st International Symposium on Ramie Profession held at Changsha, Hunan, China, 348-357.

Stevens C. (2010). Industrial applications of natural fibres: Structure, properties and technical applications (Vol. 10). J. Müssig (Ed.). John Wiley & Sons.

Suizu N., Uno T., Goda K., Ohgi J. (2009). Tensile and impact properties of fully green composites reinforced with mercerized ramie fibers. Journal of Material Science, 44, 2477-2482.

Tamburini E., León A. G., Perito B., Mastromei G. (2003). Characterization of bacterial pectinolytic strains involved in the water retting process. Environmental Microbiology, 5(9), 730-736.

Tavarini S., Lupo S., Angelini L. G., (2009). Asportazioni nutrienti di ramié (*Boehmeria nivea* L.). “Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all’impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico” - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Terrachoice (2010). The Sins of Greenwashing home and family edition 2010. Underwriters Laboratories.

Thakur R., Sarkar C. R., Sarmah R. (1999). Chemical composition of some varieties of ramie and their fibre characteristics, Indian J. Fibre Text. Res. 2104, 276–278.

Tian X. Y., Xu M., Deng B., Leung K. S. Y., Cheng K. F., Zhao Z. Z., Wong M. (2011). The effects of *Boehmeria nivea* (L.) Gaud. on embryonic development: In vivo and in vitro studies. Journal of ethnopharmacology, 134(2), 393-398.

Toloni S. (2002). Ramié: nuova coltura da fibra .Caratteristiche biologiche e produttive in prove settennali di confronto tra due densità di impianto. Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie Agrarie, Università di Pisa.

Travaglini A., Brighetti M.A., Leonardi D. *Boehmeria nivea* L., contributo alla conoscenza: osservazioni sul polline e la fibra “Le filiere delle colture da fibra: aspetti tecnico-scientifici e sperimentazione correlata alla produzione e all’impiego dei loro prodotti in ambito agricolo, industriale ed energetico” - Viterbo, 16 febbraio 2009.

Wanda K., Natalia K., Ewa N., Ryszard K., Jan W., Wladyslaw P. (2012). Degumming bast fibrous plants by osmosis phenomena as a promising method in primary processing. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 556(1), 264-274.

Wang B., Liu L., Wang X., Yang J., Sun Z., Zhang N., Peng D. (2009). Transgenic ramie [*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.]: factors affecting the efficiency of *Agrobacterium tumefaciens*-mediated transformation and regeneration. Plant cell reports, 28(9), 1319-1327.

Watzl A. (2013). Ultrasonic Flax Retting Process, International Textile Bulletin (ITB) Vol.5, 42-46.

Weibull W. (1951). A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, Journal of Appl. Mech., 18, 293.

Wood I. (1999). Ramie: the different bast fibre crop. New Crop Newsletter, 11 (January), 1-6.

Wong K. K., Tao X. M., Yuen C. W. M., Yeung K. W. (1997). Modification of bast fibres, 1: flax and ramie structure and properties, Textile Asia 28(2), 46-49.

Yang B., Zhou M., Shu W. S., Lan C. Y., Ye Z. H., Qiu R. L., Wong M. H. (2010). Constitutional tolerance to heavy metals of a fiber crop, ramie (*Boehmeria nivea*), and its potential usage. Environmental Pollution, 158(2), 551-558.

Zhang L. Y., He C. Q., Chen W., Cui L. L. (2005). Preliminary analysis on the effect of planting density on ramie yield. Plant Fibers and Products, 27, 16-17.

Zhang Q., Yan S. (2013). Degumming of ramie bast fibers by Ca^{2+} -activated composite enzyme. Journal of The Textile Institute, 104(1), 78-83.

Zhao L. N. (1990). Study of the relationship between pollen grain morphology and ploidy. China's Fiber Crops, 2, 4-7.

Zheng L., Du Y., Zhang J. (2001). Degumming of ramie fibers by alkalophilic bacteria and their polysaccharide-degrading enzymes. Bioresource technology, 78(1), 89-94.

Ringraziamenti.

Molte sono le persone da ringraziare per aver portato alla realizzazione di questo lavoro. Vorrei ringraziare la Associazione Consumatori Utenti Toscana, in particolare nella figura della presidente Clara Gonnelli, per avermi introdotto all'argomento del tessile sostenibile, input iniziale di questo lavoro.

Desidero ringraziare la Professoressa Angelini che ha da subito creduto nel progetto decidendo di farsi carico di questa tesi, mettendo a disposizione i mezzi e la pazienza per realizzarlo.

Si ringrazia il Prof. Lazzeri ed il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica industriale e Scienze dei Materiali dell'Università di Pisa per aver messo a disposizione i macchinari e le competenze per realizzare buona parte di questa tesi. Un grazie sentito anche al tecnico Irene Anguillesi che mi ha insegnato a utilizzare tutti gli strumenti necessari.

Si ringrazia il dipartimento di entomologia per aver gentilmente concesso l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica. Grazie Dott. Antonelli per la sua passione contagiosa per la fotografia scientifica!

Grazie al dipartimento di zootecnia per avermi messo a disposizione il laboratorio chimico ed in particolare alla Dott.ssa Diletta Piccotino.

Grazie alle dottoresse Foschi e Tavarini per avermi aiutato ad affrontare questo lavoro con metodo scientifico.

Infine non mi dilungo nel ringraziare Mari, i miei genitori, i parenti e gli amici, a cui farò sentire nei giorni a venire (finalmente libero!) il mio affetto.

Grazie.